ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 57.

DER GANZEN REIHE 362. BAND.

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1918.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY
F.B. G.D.

Ancre Fd.
Nijhoff.
485

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY
223038

Inhalt.

Vierte Folge. Band 57.

Siebzehntes Heft.

Seite

1. Gregor Huch. Versuch einer Theorie des Kanalstrahlenlichtes 1
2. R. J. Humm. Über die Bewegungsgleichungen der Materie. Ein Beitrag zur Relativitätstheorie 68

Ausgegeben am 25. September 1918.

Achtzehntes Heft.

1. Sophie Rotszajn. Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde 81
2. Fritz Reiche und Adolf Smekal. Zur Theorie der Röntgenspektren 124
3. F. v. Hauer. Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblicke auf das Himmelslicht 145

Ausgegeben am 15. Oktober 1918.

Neunzehntes Heft.

1. R. Bär. Über die atomistische Struktur der Elektrizität . . 161
2. Ragnar Lundblad. Über einige Grundbegriffe in der Optik dispergierender Medien 188
3. Alfred Wegener. Elementare Theorie der atmosphärischen Spiegelungen 203
4. G. Borelius. Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität . 231
5. O. Lehmann. Über die Ionenwanderung in den flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat 244

Ausgegeben am 29. Oktober 1918.

Seite

Zwanzigstes Heft.

1. W. Völker. Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und alkalischen Erden unter der Wirkung von Kanalstrahlen 257
2. G. Borelius. Zur Elektronentheorie der metallischen Leitung 278
3. Käthe Brieger. Zum optischen Verhalten des Kristallwassers 287

Ausgegeben am 15. November 1918.

Einundzwanzigstes Heft.

1. Léon Schames. Theorie der charakteristischen Kurven des homogenen Zustandsgebiets und ihr Zusammenhang mit der Thermodynamik adiabatischer Expansionen 321
2. W. Stenström. Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. *M*-Reihe. (Hierzu Tafel I) 347
3. Adolf Smekal. Zur sogenannten I. Planckschen Quantentheorie. (Zur Quantentheorie des Paramagnetismus) 376

Ausgegeben am 26. November 1918.

Zweiundzwanzigstes Heft.

1. Ernst Wagner. Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential 401
2. O. E. Frivold. Diamagnetismus bei schwachen Feldstärken. (Vorläufige Mitteilung) 471

Ausgegeben am 13. Dezember 1918.

Dreiundzwanzigstes Heft.

1. Irene Parankiewicz. Über die lichtpositive und die lichtnegative Photophorese. (Untersucht am Schwefel und Selen.) 489
2. A. Landé. Die Randbelegungsmethode zur Lösung von Potential- und Schwingungsproblemen 519
3. W. Schottky. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern 541

Seite

4. W. J. de Haas. Die Beugungserscheinungen, welche an einer großen Anzahl unregelmäßig verstreuter Öffnungen oder undurchlässiger Teilchen auftreten 568

Ausgegeben am 20. Dezember 1918.

Vierundzwanzigstes Heft.

1. Ragnar Lundblad. Zur Theorie des Opaleszenzlichtes . . 581
2. Edgar Meyer. Nachtrag zur Arbeit: „Über die atomistische Struktur der Elektrizität" von R. Bär 628

Namenregister zum Jahrgang 1918 629

Ausgegeben am 10. Januar 1919.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. W. Stenström.

1918. № 17.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

7

1. *Versuch einer Theorie des Kanalstrahlenlichtes; von Gregor Huch.*

Übersicht.

Die vorliegende Untersuchung versucht eine theoretische Auswertung der Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen, welche von Vegard, Wilsar u. a. gemacht worden sind, wobei die Arbeiten Vegards als Ausgangspunkt dienen.

Unter den Annahmen, welche der Theorie zugrunde gelegt sind, sind nur zwei neu. Von diesen aber ist die zweite nur eine Folgerung der ersten.

Es wird angenommen, daß beim Zusammenstoß zweier Teilchen des Gases nicht nur Schwingungsenergie erzeugt wird, sondern daß auch ein Ausgleich zwischen den vor dem Stoße in beiden Strahlern vorhandenen Energien stattfindet, derart, daß der Energiegehalt der Strahler einem Gleichgewicht zustrebt. Ist also das bewegte Teilchen des Kanalstrahles beim Stoße noch nicht erloschen, so gibt es Energie an das ruhende Teilchen ab. Dieser Schwingungsausgleich wird gleich der Lichterregung (der Erregung neuer Schwingungsenergie) als Induktionsvorgang aufgefaßt und an der Analogie der gekoppelten elektrischen Schwingungskreise plausibel gemacht, wobei der in die Beobachtung eingehende Wert des Ausgleichs als Durchschnitt vieler gegeneinander verschobenen einzelnen Werte verstanden wird. Die Menge der durchschnittlich auf den ruhenden Strahler übergehenden Schwingungsenergie hängt ab von der Menge von Schwingungsenergie, welche der bewegte Strahler beim Stoße noch besitzt. Diese Restenergie hängt ab von der seit dem vorangegangenen Stoße verflossenen Zeit (und damit vom Gasdrucke und der Geschwindigkeit) und von der Ausstrahlung in der Zeiteinheit. Aus diesen Voraussetzungen ergeben sich einfache mathematische Beziehungen. Indem man für die

Ausstrahlung pro Zeiteinheit verschiedene Werte in die erhaltenen Gleichungen einsetzt, gelangt man dazu, die nach der Theorie möglichen Werte der Effekte in Grenzen einzuschließen. Auf diese Weise ergibt sich für den Druckeffekt die einfache Beziehung, daß das Verhältnis der ruhenden zur bewegten Strahlung sich nicht stärker ändern kann als der Gasdruck, und zwar liegen die Veränderungen des Verhältnisses der Proportion des Gasdruckes um so näher, je weniger Energie der bewegte Strahler in der Zeit zwischen zwei Stößen verliert; das Verhältnis bleibt konstant, wenn der bewegte Strahler auf dem freien Wege erlischt. Diese Beziehung wird durch die Vegardschen Messungen bestätigt, und zwar muß angenommen werden, daß die bewegten Teilchen des Wasserstoffs zwischen zwei Stößen einen viel geringeren Bruchteil ihrer Schwingungsenergie verlieren als jene des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Es gibt ein unzweifelhaftes experimentum crucis für diese Erklärung:

Wenn die Ausstrahlungen der ruhenden und der bewegten Teilchen zusammenhängende Vorgänge sind, Ausstrahlungen der gleichen beim Stoße erzeugten Schwingungsenergie, die sich nur in einem veränderlichen, von den Bedingungen abhängenden Verhältnis auf die beiden Strahler verteilt, so muß der absolute Wert der gesamten Ausstrahlung (ruhende plus bewegte Intensität) der Zahl der Stöße, also dem Gasdruck, proportional sein. Wenn Energie von dem bewegten auf den ruhenden Strahler übergeht, und dieser Betrag mit der Restenergie des bewegten Strahlers ansteigt, so muß der absolute Wert der ruhenden Intensität stärker steigen als die Zahl der Stöße, d. h. als der Gasdruck, weil die Restenergie mit der Verkürzung der freien Wege zunimmt. Dagegen muß die bewegte Intensität aus dem gleichen Grunde langsamer steigen als der Gasdruck. Diese Folgerungen werden durch Vegards Messungen des Verhältnisses $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Bewegungsenergie}}$ für die untersuchten Gase (Wasserstoff, Sauerstoff) bestätigt.

Die zweite Annahme folgt aus der ersten. Wenn ein Ausgleich der Schwingungen zwischen zwei sich berührenden Strahlern stattfindet, so werden beide Strahler nach dem Ausgleiche nur dann gleiche durchschnittliche Mengen von

Schwingungsenergie besitzen, wenn sie gleiche Eigenschaften haben. Das ist besonders einleuchtend, wenn das ruhende und das bewegte Teilchen, wie bei den Versuchen Wilsars, verschiedenen Gasen angehören. Die Strahler haben also eine verschiedene „Schwingungskapazität"; und zwar zeigt sich aus Wilsars Versuchen, daß das Wasserstoffteilchen mehr Energie aufnimmt als die Teilchen des Stickstoffs und des Sauerstoffs, das Teilchen des Quecksilberdampfes mehr Energie als die Teilchen aller anderen untersuchten Gase. Wenigstens gilt diese Beziehung für die untersuchten Linien des sichtbaren Spektrums. Wenn wir diese Voraussetzungen zugegeben haben, so müssen wir aber auch erwarten, daß Atome und Moleküle ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die bewegte Intensität wird also im Verhältnis zur ruhenden größer oder kleiner werden, wenn das Verhältnis zwischen Atomen und Molekülen im Kanalstrahl sich ändert. Da aber die Mischung der Strahler von den Vorgängen im Entladungsraum abhängen muß, so besteht die Vermutung, daß die Kapazität der bewegten Strahler und damit das Verhältnis der beiden Intensitäten mit der Entladungsspannung veränderlich ist. Dieser Einfluß der Schwingungskapazität ist aber nur bei jenen Gasen möglich, bei denen die magnetische Analyse eine Zusammensetzung des Kanalstrahles aus Atomen und Molekülen ergeben hat. Damit ist die Erklärung des Spannungseffektes gegeben. Bei Sauerstoff, dessen Kanalstrahl nur aus Atomen besteht, ist der Spannungseffekt klein und bleibt in den Grenzen, die nach unseren Annahmen aus der Veränderung der Geschwindigkeit erklärt werden können; er ist von der Größenordnung des Druckeffektes. Bei Wasserstoff, dessen Kanalstrahl aus Molekülen und Atomen zusammengesetzt ist, ist er mehrfach größer. Eine besondere Methode gestattet noch, die Wirkung der Kapazität von der Wirkung der Geschwindigkeit mit hinreichender Annäherung zu sondern.

Es zeigt sich aber, daß auch die gesamte beim Stoße erzeugte Energie und dementsprechend die gesamte Ausstrahlung (ruhende plus bewegte Intensität) von der Kapazität der Teilchen abhängt, derart, daß ein anderer Betrag von Schwingungsenergie erzeugt wird, wenn ein bewegtes Atom, ein anderer, wenn ein bewegtes Molekül mit einem ruhenden Teilchen zusammenstößt. Atome und Moleküle

haben auch eine verschiedene „Stoßkapazität", und diese ist der Schwingungskapazität proportional oder gleich. Dementsprechend ist das Verhältnis

$$\frac{\text{ruhende und bewegte Intensität}}{\text{Bewegungsenergie}}$$

für Sauerstoff bei veränderter Spannung konstant, für Wasserstoff stark variabel. Ich sehe darin wiederum ein experimentum crucis, und zwar für die Erklärung der Spannungseffekte durch die Annahme einer verschiedenen Kapazität der Atome und Moleküle.

Eine dritte Annahme ist heute nicht mehr neu. Die Erklärung der Farbeneffekte führt zu der Annahme, daß die Strahler während des Ausstrahlens an Schwingungsenergie niederer Frequenz ärmer, an Schwingungsenergie höherer Frequenz verhältnismäßig reicher werden. Diese Verschiebung könnte darauf beruhen, daß die Energie niederer Frequenz rascher ausgestrahlt wird. Ich habe aber nach dem Vorgange von Lunkenheimer eine Vergleichung der Ordinaten für H_α und H_β der bewegten Intensitäten der gleichen Aufnahmen durchgeführt und komme dabei zu sehr merkwürdigen Kurven, welche Maxima und Minima aufweisen. Dadurch wird man zu der Annahme gedrängt, daß die Energie während der Ausstrahlung zwischen den Schwingungen verschiedener Frequenz schwankt, wenn auch im Durchschnitt der Übergang zu niederer Frequenz vorwiegt. Das führt wieder auf die Analogie der gekoppelten elektrischen Schwingungskreise. So gelangt man schließlich zu der Vorstellung, daß die von einem Gase ausgestrahlten Linien von verschiedenen, an die gleiche positive Unterlage gebundenen Elektronen herrühren (wobei aber nicht ausgeschlossen ist, daß ein Elektron mehr als eine Schwingung ausführt), und daß die Energie zwischen diesen Elektronen nach dem Gesetze der gekoppelten elektrischen Schwingungskreise hin und her wandert. Der vorherrschende Übergang zu Schwingungen höherer Frequenz ist hinreichend erklärt, wenn man annimmt, daß beim Stoß zuerst die Schwingungen niederer Frequenz erzeugt werden. Das Wandern der Energie ist dann zugleich ein Ausbreiten auf eine größere Zahl schwingungsfähiger Elektronen.

Ich habe, als ich vor einigen Monaten nach längerer Unter-

brechung durch den Dienst im Felde die Literatur der letzten Jahre durchsah, zu meiner großen Überraschung gefunden, daß Stark durch Versuche, die von ganz anderen Voraussetzungen ausgingen, zu einer ganz ähnlichen Auffassung über den der Lichtemission zugrunde liegenden Schwingungsvorgang gekommen ist. Da meine Folgerungen sich auf den übrigen von mir gemachten Voraussetzungen aufbauen, so sehe ich in dieser Übereinstimmung eine Bestätigung auch jener Voraussetzungen.

Mit Vegard komme ich zu der Meinung, daß die Ladung der Teilchen auf die Ausstrahlung keinen wesentlichen Einfluß hat. Ich suche diese Auffassung noch durch eine Auswertung der Vegardschen Ladungs- und Energiemessungen zu stützen. Schließlich aber ist bereits das Bestehen einer einfachen deutbaren Beziehung zwischen Ausstrahlung und Bewegungsenergie des *gesamten* Kanalstrahles der stärkste Beweis dafür, daß der Unterschied im Spektrum der geladenen und der ungeladenen Teilchen die Fehlergrenze der Versuche nicht übersteigt.

Es werden noch Betrachtungen über die Entstehung derjenigen Teile des Spektrums angestellt, die nur dem ruhenden Gase zugehören. Als möglich ergeben sich zwei Erklärungen. Diese Spektren können bei dem Wiederaufbau eines Moleküls aus zwei Atomionen erregt werden, und sie können demjenigen Teil des Abklingungsvorganges angehören, welcher im bewegten Strahler immer wieder durch den neuen Stoß unterdrückt wird.

Es wird ferner versucht, die Messungen Vegards über das Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Bewegungsenergie}}$ des Kanalstrahles zu erklären und mit den Messungen W. Wiens über die freie Weglänge in Verbindung zu bringen. Die Erklärung wird im Anschlusse an die Wiensche Theorie mathematisch formuliert.

Aus der Untersuchung ergeben sich eine Reihe experimenteller Postulate, welche leicht erfüllt werden können, wenn man Untersuchungen nach den Vegardschen Methoden an homogenen Kanalstrahlen anstellt. Solche kann man aus dem magnetischen Spektrum gewinnen und dann verschiedenen Bedingungen durch Modifikation des Gasdruckes und der Geschwindigkeit (mit Hilfe elektrischer Felder) unterwerfen.

Es wird auch noch ein Verfahren angegeben, um aus solchen Versuchen mit Hilfe der in der Arbeit entwickelten Gleichungen die Leuchtzeit (die Zeit, in welcher das Licht eines Gasteilchens auf einen bestimmten Betrag, z. B. die Hälfte, sinkt) und die Schwingungskapazität zu bestimmen.

Zum Schlusse wird versucht, die Theorie auf ein allgemeineres Problem zu gründen. Es werden einige Gleichungen für den Fall entwickelt, daß sich zwei Gaswolken mit einer Geschwindigkeit durchdringen, welche sehr groß ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit, welche die jeder Wolke angehörenden Teilchen gegeneinander besitzen. Die in der Arbeit für die Effekte des Kanalstrahlenlichtes entwickelten Gleichungen ergeben sich als Spezialfall dieser allgemeineren Gleichungen, wenn die eine Wolke (der Kanalstrahl) im Vergleich zur anderen (dem ruhenden Gase) sehr dünn ist. Alle Effekte würden sich umkehren, wenn es gelänge, einen Kanalstrahl von sehr großer Dichte durch ein sehr dünnes Gas zu treiben.

Die Anordnung des Stoffes in der beiliegenden Arbeit wird durch das Bestreben bedingt, nach Möglichkeit vom experimentellen Material auszugehen. Die erste Abhandlung enthält die Auswertung der rein optischen Messungen Vegards; die zweite Abhandlung die Auswertung der Vegardschen Energiemessung und der Versuche Wilsars; die dritte die Untersuchung über das Farbenverhältnis auf Grund der oben erwähnten Lunkenheimerschen Methode der Ordinaten-Vergleichung und die Schlußbetrachtungen.

Erste Abhandlung.

Die Spektralanalyse im allgemeinen gestattet uns, die Komponenten einer beobachteten Strahlung auf ihrer chemischen Natur nach unterschiedene Strahler zu verteilen. Die Entdeckung des Stark-Doppler-Effektes der Kanalstrahlen hat uns die Möglichkeit oder die Hoffnung gegeben, auch andere Eigenschaften der Strahler (Bewegungszustand, Ionisierung, kinetische Energie usw.) als Argumente einer Strah-

lung zu erkennen. Es ist deshalb begreiflich, daß sich an diese Entdeckung in den wenigen Jahren eine große Fülle experimenteller Arbeiten und eine zähe und gründliche Polemik angeschlossen hat.[1]) Trotzdem war man wenigstens in Sachen der Strahlung so lange auf mehr oder weniger sichere Vermutungen angewiesen, bis die Wiensche experimentelle Methode die Möglichkeit gab, im Entladungs- und Beobachtungsraume verschiedene Versuchsbedingungen zu schaffen. Mit Hilfe dieser Methode haben Fulcher und Wilsar[2]), indem sie in beiden Räumen verschiedene Gase anwandten, den sicheren Nachweis geliefert, daß die verschobene Intensität von den „eigentlichen Kanalstrahlen", d. h. den von der Vorderseite der Kathode stammenden rasch bewegten Teilchen ausgestrahlt wird, die unverschobene von den Teilchen des Gases, durch welches die Kanalstrahlen strömen. Eine Arbeit von Vegard[3]) hat dann die Beziehungen der Lichterscheinung zu Entladungsspannung und Gasdichte geklärt und dadurch nicht nur eine Lösung der bisherigen Widersprüche, sondern auch so neue und sichere Ergebnisse gebracht, daß der Versuch einer theoretischen Behandlung der an den Kanalstrahlen beobachteten Lichterscheinungen Erfolg verspricht. Das soll im folgenden versucht werden.

Ich werde zunächst einen Überblick über die Ergebnisse der Vegardschen Untersuchung geben, darauf aus einer herausgegriffenen Versuchsreihe die Voraussetzungen der Theorie ableiten, aus diesen Voraussetzungen eine Reihe von Gleichungen gewinnen, und diese dann nochmals an den Vegardschen Messungen der ersten und einiger anderen Versuchsreihen prüfen. Als Ergänzung werden einige spektralanalytische Arbeiten von Bärwald[4]) und vor allem von Wilsar[5]) und auch einige Arbeiten, welche dem Thema ferner

---

1) Eine Übersicht vgl. Fulcher, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 1913.

2) Gordon S. Fulcher, Astrophys. Journ **33**. p. 29. 1911; H. Wilsar, Ann. d. Phys. **39**. p. 1251. 1912. Diss. Würzburg 1912.

3) L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**. p. 142. 112; **40**. p. 711. 1913; **41**. p. 625. 1913.

4) H. Bärwald, Ann. d. Phys. **34**, p. 883, 1911.

5) H. Wilsar, Ann. d. Phys. **39**, p. 1251, 1912.

liegen[1]), herangezogen werden. Auf die Diskussion[2]) über die Zuverlässigkeit der Vegardschen Beobachtungen glaube ich nicht eingehen zu sollen; ich glaube aber, daß das Gelingen einer theoretischen Auswertung, wie ich sie hier versuche, gerade der beste Beweis für die große Genauigkeit der Messungen ist. Veränderungen der Schwärzung um 14 Proz. fügen sich noch durchaus in unsere Erklärung, und die Fehlergrenze der Versuche liegt viel niedriger, als sie Vegard selbst angenommen hat. Starks Kritik ist aber insofern für diese Arbeit von Bedeutung gewesen, als sie mich veranlaßt hat, Lunkenheimers Methode der Ordinatenvergleichung[3]) auf die Vegardschen Messungen anzuwenden. Lunkenheimer selbst war bei seinen Versuchen zu negativen Resultaten gekommen, und ich hatte nach einigen von Vegards Kurven genommenen Stichproben geglaubt, dieses Resultat bestätigen zu müssen.

Ich habe mich auf die Untersuchung der Kanalstrahlen hinter der Kathode beschränkt und alle Messungen im Glimmlicht unberücksichtigt gelassen. Die Arbeit ist bereits im Jahre 1912 begonnen, im Herbst 1913 annähernd vollendet abgebrochen und während des Krieges einige Male wieder aufgenommen worden. Von während des Krieges erschienenen Arbeiten kommen vor allem zwei Arbeiten von Stark[4]) in Betracht, welche in einem wichtigen Punkte mit ganz anderen Methoden zu Resultaten kommen, die den meinigen sehr ähnlich sind. Ich komme darauf am Schlusse (III. Abhandlung) ausführlich zurück.

---

1) W. Wien, Sitzungsber. Berl. Akad. 1911. p. 773; Ann. d. Phys. **39.** p. 319. 1912. — J. Stark u. S. Wendt, Ann. d. Phys. **38.** p. 921. 1912. — R. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33.** p. 748. 1910. — L. Lunkenheimer, Ann. d. Phys. **36.** p. 134. 1911. — J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **26.** p. 918. 1908; **21.** p. 435. 1906; **23.** p. 708. 1907. — F. Paschen, Ann. d. Phys. **23.** p. 247. 1907.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **39.** p. 1185. 1912; **40.** p. 735. 1913. — P. Vegard, Ann. d. Phys. **40.** p. 711. 1913; **41.** p. 625. 1913.

3) Ann. d. Phys. **36**, p. 134, 1911.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. **49.** p. 731. 1916; **50.** p. 255. 1917.

I. Das Ergebnis der Vegardschen Untersuchungen.

Wir heben aus den Vegardschen Untersuchungen drei Gruppen besonders heraus.

A. *Rein spektrographische Untersuchung der Kanalstrahlen.*

Vegard hat die Linien H_α, H_β (und H_γ) des Spektrums der Wasserstoffkanalstrahlen in der Bewegungsrichtung des Strahles photographisch aufgenommen und mit dem Mikrophotometer ausgemessen unter gesonderter Variation von Entladungsspannung und Druck.

Aus den Schwärzungswerten wurden dann mit Hilfe des Schwarzschildschen Gesetzes die Intensitäten der erzeugenden Strahlung berechnet. Dabei werden immer nur die photographischen Schwärzungen eines und desselben unter gegebenem Druck und gegebener Entladungsspannung aufgenommenen Photogramms unmittelbar verglichen; für zwei unter verschiedenen Druck- und Entladungsbedingungen aufgenommene Photogramme werden erst die Verhältnisse der Schwärzungen als vergleichbar angesehen. Es werden also zuerst die ruhende und die bewegte Intensität einer Linie oder die beiden ruhenden oder die beiden bewegten Intensitäten zweier Linien desselben Photogramms, nicht aber unmittelbar zwei verschiedene ruhende oder bewegte Intensitäten verschiedener Photogramme verglichen; und wir können deshalb nicht unmittelbar aus dieser Versuchsreihe schließen, ob die Änderung einer Proportion der Änderung des einen oder des anderen Gliedes zuzuschreiben ist. Diese Methode scheidet nicht nur alle zufälligen Versuchsbedingungen (Beobachtungsdauer, Geometrie der Apparate, Empfindlichkeit der Platten usw.), sondern vor allem auch die Schwankungen in der Intensität des Kanalstrahles aus. Die theoretische Vergleichungsmöglichkeit der Vegardschen Messungen findet sogar noch eine Einschränkung durch eine besondere Versuchsanordnung. Aus versuchstechnischen Gründen arbeitet Vegard bei den entscheidenden Versuchen mit einem gelben Farbenfilter, welcher die Linie H_β stärker schwächt als die Linie H_α (und H_γ vernichtet). Der konstante Faktor, welcher dadurch in das Verhältnis kommt, fällt aber aus, wenn wir zwei so gebildete Verhältnisse wieder miteinander vergleichen.

Folgendes ist das Ergebnis der Vergleiche:

Die bewegte Intensität nimmt im Vergleich zur ruhenden derselben Linie sehr stark ab, wenn die Entladungsspannung steigt (Spannungs- oder Geschwindigkeitseffekt) oder wenn der Druck steigt (Druckeffekt).

Das Verhältnis der bewegten Intensitäten verschiedener Linien zueinander ist unter allen Bedingungen ein anderes als dasjenige der ruhenden. Die bewegte Intensität ist für die rote Linie H_α verhältnismäßig stärker als für die blaueren Linien H_β und H_γ, während der Unterschied zwischen diesen beiden Linien gering ist (Farbeneffekt).

Das Verhältnis der ruhenden Intensitäten zweier Linien zueinander ist unabhängig von den Bedingungen.

Das Verhältnis der bewegten Intensitäten zweier Linien zueinander ändert sich zugunsten der roten Linie, wenn der Druck steigt (Farbenverschiebungseffekt des Druckes).

Eine ähnliche Verschiebung durch die Änderung der Entladungsspannung konnte nicht beobachtet werden (Farbenverschiebungseffekt der Spannung oder der Geschwindigkeit nicht beobachtet).

Die Effekte der Farbe sind schwächer als die anderen Effekte und der Farbenverschiebungseffekt ist schwächer als der einfache Farbeneffekt.

B. *Abhängigkeit der spektrographisch gemessenen Werte von den Intensitätswerten der Kanalstrahlen.*

Vegard hat die absoluten Werte der ruhenden und der bewegten Strahlung mit denjenigen Eigenschaften des Kanalstrahles verglichen, welche der Messung zugänglich sind, mit der Bewegungsenergie und der Ladung der Strahlen. Die Messung der beiden Intensitätswerte des Strahles wurde durch einen kleinen sinnreichen Apparat ausgeführt, wie ihn in ähnlicher Form bereits Saxén benutzt hatte (Anm. Diss. Würzburg 1911.) Dieser in den Strahlengang eingeführte Apparat bestand im wesentlichen aus einem Faradayzylinder, der ein Thermoelement einschloß. Der thermoelektrische Strom lieferte das Maß der Bewegungsenergie, der zur Erde geleitete Strom das Maß der Ladung des Kanalstrahles.

Folgendes ist das Ergebnis:

Die bewegte Intensität des Kanalstrahles, bezogen auf die Einheit der Bewegungsenergie des Strahles, sinkt mit steigender Entladungsspannung und mit sinkender Gasdichte. Die Veränderung bleibt aber hinter der Veränderung der Gasdichte zurück.

Die ruhende Intensität, bezogen auf die Einheit der Bewegungsenergie des Strahles, bleibt nach der Deutung, welche Vegard seinen Versuchen gibt, bei veränderter Entladungsspannung konstant und ändert sich in gerader Proportion mit der Gasdichte.

Eine einfache Beziehung zwischen den Intensitäten des Lichtes und der Ladung des Strahles besteht nicht.

Auch die Beziehung zwischen Ladung und Bewegungsenergie wurde durch Messungen festgestellt.

C. *Beeinflussung des Kanalstrahlenlichtes durch magnetische Felder.*

Vegard beobachtet das Spektrum der Kanalstrahlen, während sie durch das 4,2 cm lange Interferricum eines Elektromagneten gehen. Das Feld (11500 Gauss) ist stark genug, um alle geladenen Teilchen aus der Bahn des Strahles zu entfernen. Wurde das Feld erregt, so wurde das Licht des Strahles sehr stark (im Maximum um zwei Drittel seiner ursprünglichen Intensität) geschwächt; eine Veränderung des Spektrums trat nicht ein. Geladene und ungeladene Teilchen erzeugen also die gleichen Lichteffekte.

II. Die grundlegende Messungsreihe.

Wir gehen bei unseren Überlegungen zunächst von den rein spektralen Messungen aus. Fig. 2, gewonnen durch Ausmessung von Fig. 1 (6 Aufnahmen auf der gleichen Platte), gibt ein Beispiel für die Veränderungen der Intensitäten mit Druck und Spannung für die beiden Linien H_α und H_β.

Alle Effekte sind deutlich zu erkennen. Man bemerkt auch, daß der Farbenverschiebungseffekt erheblich schwächer ist als die beiden anderen Effekte. In jedem Kurvenpaar ist, wie der Augenschein lehrt, die bewegte Intensität der

H_α-Linie erheblich größer als jene der H_β-Linie; aber dieses Übergewicht ist bei 0,1 mm Hg unbedeutend größer als bei

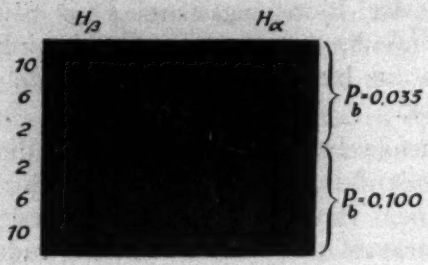


Fig. 1. (Vegard Fig. 6b, p. 142.)

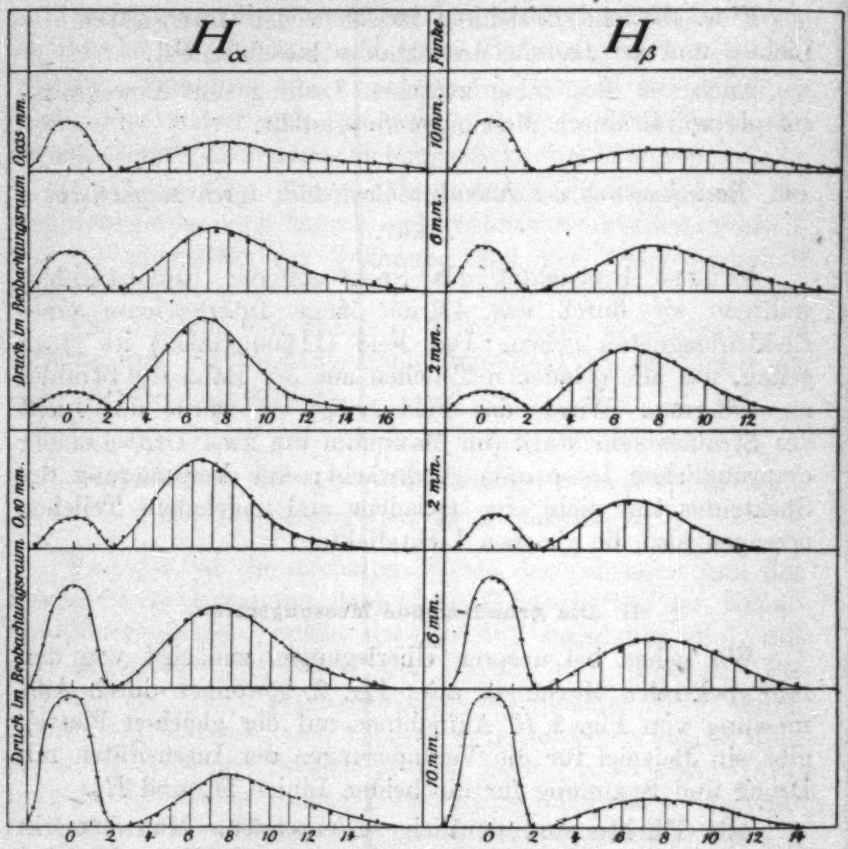


Fig. 2. (Vegard Fig. 6a, p. 142.)

0,035 mm Hg. Man beachte beim Vergleich, daß die H_β-Kurven einen größeren Abszissenmaßstab haben als die H_α-

Kurven. Die durch Ausmessung der Kurven gewonnenen Zahlen gebe ich an anderer Stelle.

III. Verschiedene Erklärungsversuche.

Wir setzen voraus, daß die Erregung der Träger des Kanalstrahlenlichtes durch den Stoß der bewegten Teilchen des Kanalstrahles gegen die Teilchen des ruhenden Gases geschieht. Diese Annahme ist nicht nur besonders plausibel, sondern sie darf auch als allgemein anerkannt gelten, nachdem sie durch theoretische Erwägungen Vegards[1]), W. Wiens[2]) und Starks[3]) noch besonders gestützt worden ist.

Die einfachste Erklärung eines Geschwindigkeitseffektes bietet sich dann in der Annahme, daß die Verteilung der Erregung beim Stoß auf das ruhende und das bewegte Teilchen eine primäre Funktion ihrer durch die spektrale Verschiebung gemessenen Geschwindigkeit sei. Und zwar müßte das ruhende Teilchen um so stärker oder das bewegte um so schwächer erregt werden, je größer die Geschwindigkeit ist. Diese Annahme, welche auch der ursprünglichen Auffassung Vegards zu entsprechen scheint, widerstreitet aber wohlgegründeten Anschauungen. Nach der geltenden Anschauung hängt die Veränderung, welche zwei Körper bei Stoß erleiden (wenigstens bei geradliniger Bewegung) nur von der Geschwindigkeit ab, welche sie *gegen einander* besitzen. Lassen wir aber den Effekt (d. h. die Verteilung der Erregung auf den ruhenden und den bewegten Körper) in primärer Weise von den beobachteten Geschwindigkeiten abhängen, so setzen wir eine Beziehung zwischen den Vorgängen beim Stoß und irgendeinem dritten Körper, etwa der Glaswand oder dem Beobachter; denn erst durch eine solche Beziehung wird überhaupt bestimmt, welcher der beiden stoßenden Körper ruht, welcher sich bewegt. Allerdings könnte man seine Zuflucht zu einem als mit dem Beobachter ruhend gedachten Äther nehmen. Aber ein solcher Äther läge jenseits aller Erfahrung und müßte eigens zur Ausdeutung des Stark-Doppler-Effektes erfunden werden; denn

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. **41.** p. 638. 1913; **52.** p. 72. 1917; **53.** p. 569. 1917.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **43.** p. 955. 1914.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. **49.** p. 197. 744. 1916; **52.** p. 478. 1917.

es gibt unter den bekannten Eigenschaften des Äthers keine, welche uns gestattet, einen von zwei Körpern als ruhend oder bewegt zu bezeichnen, die eine gleichförmige, geradlinige Bewegung gegeneinander ausführen.

Es soll deshalb angenommen werden — und das ist die grundlegende Hypothese dieser Arbeit —, daß lediglich die *relative* Geschwindigkeit ein Argument der molekularen Erregung beim Stoß ist. Es wird also gefordert, daß die Wirkung auf jedes der beiden Teilchen sich nicht ändert, wenn wir ihre absoluten Geschwindigkeiten vertauschen. Um unter dieser Voraussetzung den beobachteten Geschwindigkeitseffekt zu erhalten, müssen wir für die absolute Bewegung irgendeine Eigenschaft substituieren, welche das bewegte von dem ruhenden Teilchen unterscheidet, und welche ausreicht, die verschiedene funktionelle Abhängigkeit der Erregung jedes der beiden Teilchen von der Geschwindigkeit zu erklären.

Eine unterscheidende Eigenschaft ist bereits — da der Ladungszustand nach Vegards Untersuchung nicht in Betracht kommt — in der verschiedenen Art der beiden Teilchen gegeben. Die ruhenden Teilchen sind ausschließlich Moleküle, die bewegten, wie wir durch die magnetische Ablenkung wissen, in der Mehrzahl Atome. Wir könnten uns nun vorstellen, die Atome seien leichter erregbar als die Moleküle, hätten aber ein geringeres Fassungsvermögen für Schwingungsenergie. Jene empfingen dann bei schwachen Stößen mehr Energie als diese. Steigern wir aber die Stoßenergie weiter, so träte bei den Atomen eine gewisse „Sättigung" der Erregung ein, so daß jetzt die Erregung der Moleküle stärker wüchse und schließlich das Übergewicht erlangte.

Wir könnten aber auch eine unterscheidende Eigenschaft annehmen, die selbst eine Funktion der Geschwindigkeit oder der Entladungsspannung ist. Eine solche Eigenschaft wäre z. B. eine Rotation des bewegten Körpers um eine in ihm liegende Achse. Eine solche Rotation muß den Widerstand des Körpers gegen Deformation erhöhen, und wenn die Geschwindigkeit der Rotation mit der Geschwindigkeit der Translation oder mit der Entladungsspannung anstiege, so müßte der bewegte Körper mit wachsender Translationsgeschwindigkeit weniger Lichtenergie aufnehmen als der ruhende. Die Rotation könnte erworben sein bei dem Vorbeistreichen der

Teilchen an den Wänden des Kanals, dadurch, daß die der Wand näher gelegenen Bestandteile des Teilchens gegen die ferneren verzögert oder beschleunigt werden.

Es ließen sich beliebig viele solcher Annahmen aufstellen, die alle den Spannungs- oder Geschwindigkeitseffekt mehr oder weniger gut erklären würden. Sie alle aber versagen vollkommen bei der Erklärung des Druckeffektes, für den man also eine besondere Erklärung suchen müßte.

Zur Erklärung des Druckeffektes brauchen wir eine Beziehung zwischen den Strahlungsvorgängen und der Gasdichte. Wir werden aber nicht annehmen wollen, daß der Ablauf eines Strahlungsvorganges durch die dunklen oder leuchtenden Teilchen beeinflußt wird, welche in der durchschnittlichen durch die gaskinetische Theorie geforderten Entfernung vom Strahler ihre Bahnen ziehen, sondern aus den Anschauungen dieser Theorie einen Einfluß suchen zwischen den Vorgängen im Strahler und denjenigen Teilchen, welche mit ihm zusammenstoßen. Wachsende und abnehmende Dichte ist aber gleichbedeutend mit wachsender und abnehmender Zahl der Zusammenstöße oder abnehmender und wachsender Zwischenzeit zwischen zwei Stößen desselben Teilchens, und wir fordern, daß ein Strahlungsvorgang nicht nur von dem Stoße abhänge, welcher ihn eingeleitet hat, sondern auch von den Stößen, welche vorangegangen sind oder folgen. Eine solche Abhängigkeit ist aber nicht möglich, wenn die Wirkung eines Stoßes in der Zeit bis zum folgenden verklingt. Wir werden so zu der Annahme gedrängt: *Die Wirkung des Stoßes, d. i. der Strahlungsvorgang, überdauert die Zeit zwischen zwei Stößen.* Es ist aber nur nötig, diese Annahme für die eine Art der Strahler zu machen, für welche die Zwischenzeit zwischen zwei Zusammenstößen besonders kurz ist, nämlich für die bewegten Strahler. Ferner brauchen wir eine Annahme über die Art der Wirkung, welche die nachklingende Strahlung auf den neuen Strahlungsvorgang übt. Diese Wirkung denken wir uns auf den Augenblick des Stoßes zusammengedrängt; denn nachdem das Teilchen in freier Bahn weiterfliegt, ist der Vorgang durch das allgemeine Gesetz der Ausstrahlung geregelt. Wir geben dieser Annahme die bestimmte, aber möglichst allgemeine Form: *Zwei Strahler, welche sich berühren, suchen ihre Erregungszustände auszugleichen.*

Machen wir nun zwei solche Annahmen, so haben wir auch bereits die Erklärung des Geschwindigkeitseffektes in Händen, denn steigende Geschwindigkeit hat ebenso wie steigende Dichte die Wirkung, die Zwischenzeiten zwischen den Stößen abzukürzen; Geschwindigkeitserhöhung und Druckerhöhung sind äquivalent.

Alle oben als möglich diskutierten Erklärungen des Geschwindigkeitseffektes sind deshalb überflüssig, und wir werden nur jene Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Arten von Teilchen gelten lassen, welche durch die experimentelle Erfahrung gewährleistst sind, die Unterschiede der Masse (Atome, Moleküle usw.) und des Ladungszustandes (Ionen usw.).

Aus der ersten der beiden gemachten Voraussetzungen folgt, daß die bewegten Teilchen niemals vollständig erlöschen, d. h., daß die bewegten Teilchen auf jedem Punkte ihrer Bahn Strahler sind; aus der zweiten Voraussetzung folgt, daß ihre Schwingungsenergie und die Intensität ihrer Ausstrahlung durch die aufeinanderfolgenden Stöße nicht unbegrenzt gesteigert werden kann. Die Ausstrahlung der *bewegten Strahler* wird deshalb von der Zahl der *bewegten Teilchen* abhängen; die Zahl der bewegten Teilchen steht aber nach einem bekannten Satze in umgekehrtem Verhältnis zu ihrer Geschwindigkeit. Andererseits hängt die Intensität der ruhenden Strahlung von der Zahl der ruhenden Strahler und diese von der Zahl der Zusammenstöße der bewegten mit den ruhenden Teilchen ab; sie steht also in gerader Proportion zur Gasdichte. So wird also die Veränderung der Geschwindigkeit die bewegte, die Veränderung der Gasdichte die ruhende Strahlung verändern, indem sie die Zahl der bewegten oder ruhenden Strahler verändert. Das ist der Grundgedanke der folgenden Ableitung.

IV. Die Voraussetzungen.

Die erste Annahme ist ohne weiteres plausibel. Die theoretische Leuchtzeit ist unendlich lang. Setzen wir aber einen beliebig kleinen Wert als Grenze des wahrnehmbaren Leuchtens, so erhalten wir als praktische Leuchtzeit eine endliche Größe. Diese endliche Leuchtzeit ist nach unseren Voraussetzungen von der Translation des Strahlers unabhängig. Wird deshalb die Zwischenzeit zwischen zwei Stößen, die

freie Zeit der Strahler, dauernd vermindert, so muß sie schließlich die Leuchtzeit erreichen und beliebig unterschreiten.

Die zweite Annahme bedarf einer Erläuterung. Wenn zwei molekulare Strahler, deren elektrisch geladene Bestandteile Schwingungen (oder allgemeiner Bewegungen gegeneinander) ausführen, sich so nahe kommen, daß diese Schwingungen sich gegenseitig stören, so gehe Schwingungsenergie von dem einen Strahler auf den anderen über. (Die Beziehung zweier Strahler, welche in einem derartigen Energieausgleich stehen, werde Berührung genannt. Grad der Berührung sei die durch eine beliebige Einheit gemessene Entfernung zweier sich berührenden Strahler.) Für diesen Energieausgleich, an dessen Vorhandensein wir nach allen unseren Voraussetzungen kaum zweifeln dürfen, bieten sich unter den unmittelbarer Beobachtung zugänglichen Vorgängen zwei Analogien.

Die eine ist der Wärmeausgleich. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Energie stetig in *einer* Richtung (von dem wärmeren auf den kälteren Körper) fließt, so lange, bis ein Gleichgewicht des Energiegehaltes erreicht ist. Ist das Gleichgewicht erreicht und damit der Ausgleich beendet, so ist der Energiegehalt der Körper im allgemeinen (sofern sie nämlich nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen) nicht gleich groß. Das Verteilungsmaß können wir Wärmekapazität nennen (gleich dem Produkte aus Volumen und spezifischer Wärme). Die Summe der Energien beider Körper ist (wenn wir den Wärmeverlust während des Ausgleiches vernachlässigen) in jedem Zeitpunkt gleich der Summe der ursprünglichen (d. h. vor Beginn des Ausgleiches in den Körpern vorhandenen) Energien; aber nach erreichtem Gleichgewicht ist die Energie jedes einzelnen der beiden Körper von seinem ursprünglichen Energiegehalt unabhängig; sie steht ihm um so näher, je weiter der Zustand der Körper noch vom Gleichgewicht entfernt ist.

Vollzieht sich der Ausgleich der Schwingungsenergien zweier Strahler nach diesem „Wärmetypus", so strebt ihr Gehalt an Schwingungsenergie einem Gleichgewichte zu, nach dessen Erreichung die beiden Energien in einem Verhältnis stehen, welches ausschließlich durch die Eigenschaften der Strahler bestimmt ist, und welches wir nach Analogie der Wärmekapazität durch eine Schwingungskapazität messen

können. Sind E_R' und E_B' die ursprünglichen, d. h. vor Beginn des Ausgleiches, vorhandenen Energien der beiden Strahler R und B, E_R und E_B die Energien nach dem Ausgleich und $\varkappa_R$ und $\varkappa_B$ die Schwingungskapazitäten, so ist:

$$E_R' + E_B' = E_R + E_B,$$

$$\frac{E_R}{E_B} = \frac{\varkappa_R}{\varkappa_B} = \varkappa,$$

$$E_R = \varkappa_R(E_R' + E_B') = \frac{E_R' + E_B'}{1 + 1/\varkappa},$$

$$E_B = \varkappa_B(E_R' + E_B') = \frac{E_R' + E_B'}{1 + \varkappa}.$$

Die zweite Gleichung können wir auch schreiben:

$$\frac{E_R}{\varkappa_R} = \frac{E_B}{\varkappa_B}.$$

Den Quotienten $E_n/\varkappa_n$ nennen wir Schwingungstemperatur oder Helligkeit. Zwei Strahler stehen in Energiegleichgewicht, wenn sie gleiche Schwingungstemperatur haben. Das Gleichgewicht wird dadurch erreicht, daß Energie von dem helleren auf den dunkleren Körper übergeht.

Beenden wir die Berührung der Strahler nach einer beliebigen Zeit, so kann die Energie eines jeden jeden beliebigen Wert zwischen der ursprünglichen und der ausgeglichenen Energie erreicht haben, und sie wird der ausgeglichenen Energie um so näher stehen, je länger die Berührung gedauert hat und je schneller der Ausgleich erfolgt ist.

Die zweite Analogie bietet der Energieausgleich zweier gekoppelten elektrischen Schwingungskreise oder in noch einfacherer Form zweier gekoppelten mechanischen Pendel. Vollzieht sich der Ausgleich nach diesem „Pendeltypus", so schwankt die Energie während der Berührung zwischen den beiden Strahlern hin und her, wobei jeder Strahler in gleichen Zwischenzeiten (Ausgleichsperiode) die ganze Energie des Systems aufnimmt und wieder abgibt. Es gibt also keinen Endwert der Energieverteilung, aber die Mittelwerte der Energie, welche wir für jeden der beiden Strahler über eine sehr große Zahl von Perioden (oder eine lange Zeit) bilden, müssen einen

konstanten Wert haben und in irgend einem durch die Eigenschaft der Strahler bedingten Verhältnis zueinander stehen:

$$\frac{\lim_{T_R=\infty} \frac{1}{T_R} \int_{T_R} E_R \, dt}{\lim_{T_B=\infty} \frac{1}{T_B} \int_{T_B} E_B \, dt} = \frac{\varkappa_R}{\varkappa_B} = \varkappa,$$

$$\frac{\bar{E}_R}{\bar{E}_B} = \frac{\varkappa_R}{\varkappa_B} = \varkappa.$$

Es bezeichnen T die Dauer der Berührung, dt ein Zeitelement und E_R und E_B die in der Zeit schwankende Schwingungsenergie der beiden Strahler, $\bar{E}$ deren Mittelwert. Das Verhältnis $\varkappa$ nennen wir wie oben das Verhältnis der Schwingungskapazitäten.

Es ist ferner (wenn wir, wie bisher, den Strahlungsverlust vernachlässigen) für jeden Zeitpunkt die Summe der Energien konstant und gleich der ursprünglichen Energiesumme:

$$E_R + E_B = E_R' + E_B' = \bar{E}_R + \bar{E}_B,$$

also ist auch:

$$\bar{E}_R = \frac{E_R' + E_B'}{1 + 1/\varkappa},$$

$$\bar{E}_B = \frac{E_R' + E_B'}{1 + \varkappa}.$$

Wir erhalten also für die Mittelwerte des reinen Pendeltypus dieselben Beziehungen zu den Schwingungskapazitäten und den ursprünglichen Energiewerten wie für die Endwerte des Wärmetypus. Unterbrechen wir die Berührung der beiden Strahler aber zu verschiedenen aufeinander folgenden Zeitpunkten, so erhalten wir für jeden Strahler Energiewerte, die nach beiden Seiten um den Mittelwert schwanken. Und wenn das System keinen Strahlungsverlust erlitte, so würden die gleichen Ausschläge mit fortschreitender Berührungszeit in regelmäßigen Perioden wiederkehren. Es ist also ausgeschlossen, den vollkommenen Pendeltypus des Schwingungsausgleiches durch Verlängerung der Berührungszeit in den Wärmetypus überzuführen.

Wohl aber können auf andere Weise Übergänge zwischen den beiden Ausgleichstypen entstehen.

Zunächst setzt sich die Wärmebewegung großer Körper selbst aus einer großen Zahl von einzelnen Bewegungen zusammen, die nach dem Gesetz der gekoppelten Pendel von Teilchen zu Teilchen übergehen, sowohl innerhalb jedes Körpers als auch zwischen den beiden sich berührenden Körpern. Lediglich aus der großen Zahl der schwingenden Teilchen und der Unregelmäßigkeit der Bewegungen dürfen wir es ableiten, daß der ursprüngliche Zustand der Energieverteilung zwischen den beiden Körpern nicht mehr hergestellt wird. Wir können also vom Pendeltypus zum Wärmetypus übergehen, indem wir die Zahl der um Ruhelagen pendelnden Bestandteile der beiden in Ausgleich stehenden Körper vermehren (unvollkommener Wärmetypus). Die molekularen Strahler sind, wie wir aus ihrem komplizierten Spektrum schließen dürfen, wohl recht kompliziert gebaute Körper. Aber das Spektrum zeigt auch, daß sie von einer Auflösung der regelmäßigen Schwingungen in unregelmäßige Bewegungen noch recht weit entfernt sind. Der Ausgleich steht also wohl dem Pendeltypus nahe.

Einen anderen Übergang vom Pendeltypus zum Wärmetypus erhalten wir, wenn wir unser Urteil über die Vorgänge an einem Strahlerpaare aus der Beobachtung an sehr vielen im Austausch stehenden Strahlerpaaren gewinnen.

Sind R_1, B_1; R_2, B_2; ... R_n, B_n die zu Paaren verbundenen, gekoppelten Strahler, E_{R_1}, E_{B_1}; E_{R_2}, E_{B_2}; ... E_{Rn}, E_{Bn} die in ihnen enthaltenen Schwingungsenergien, so seien die Summen $E_{R_1} + E_{R_2} + \ldots E_{Rn}$ und $E_{B_1} + E_{B_2} + \ldots E_{Bn}$ die irgendwie der Beobachtung zugänglichen (oder in einer zugänglichen Erscheinung wirksamen) Größen, dann ist

$$\frac{E_{R_1} + E_{R_2} + \ldots E_{Rn}}{E_{B_1} + E_{B_2} + \ldots E_{Bn}} = \frac{\Sigma E_R}{\Sigma E_B}$$

das Summenverhältnis, derjenige Wert, aus dem wir auf den mittleren Wert der Energieverreilung im einzelnen Strahlerpaare $\bar{E}_R/\bar{E}_B$ zurückschließen. Sind die individuellen Werte der Energieverteilung in allen Strahlerpaaren in jedem Zeitpunkte gleich groß, so hat auch das Summenverhältnis den gleichen Wert wie das individuelle Verhältnis und macht die gleichen Schwankungen durch. Sind aber die Ausgleichs-

vorgänge in ihrer Entwicklung gegeneinander verschoben, so werden die Schwankungen des Summenverhältnisses kleiner als die Schwankungen der individuellen Verhältnisse; sind die Verschiebungen völlig regellos, so erreicht das Summenverhältnis einen unveränderlichen Wert. In diesem Falle sind alle möglichen Werte der individuellen Energien in der Summe in jener Anzahl und mit jenem Gewichte enthalten, mit welcher jeder Wert in der individuellen Periode erscheint und verschwindet: der oben eingeführte ideelle Mittelwert des reinen Pendeltypus wird dann reell, indem an die Stelle des Zeitintegrals über die in einem Strahlerpaare aufeinander folgenden Energiewerte das Integral über eine große Zahl individueller Energiewerte tritt, welche alle Phasen der Zeitperiode enthält. Gehen wir aber von einem geordneten Zustande der Energieverteilung aus, und lassen eine Ursache wirken, welche die Ausgleichsvorgänge fortschreitend gegeneinander verschiebt, so wird das Summenverhältnis zwar nach unendlich langer Zeit einen unveränderlichen Wert erreichen, aber vorher in abnehmenden Ausschlägen um diesen Wert schwanken (unvollkommener statistischer Wärmetypus). Solche verschiebende Ursachen sind: verschieden lange Dauer des Ausgleichs, verschieden große Ausgleichsperiode (bedingt durch verschiedene Entfernung und damit verschieden enge Koppelung der im Ausgleich stehenden Strahler), verschiedene Beziehung der Ausschläge der Schwingungen (welche bewirkt, daß die Energie bald von dem helleren auf den dunkleren Körper fließt, bald umgekehrt), Unterschiede in der anfänglichen Energieverteilung, unter welchen Ursachen der Unterschied der Ausgleichsperioden der wichtigste ist. Beim Energieausgleich zwischen den bewegten und den ruhenden Strahlern des Kanalstrahlenlichtes sind alle diese Ursachen wirksam. Solange wir ihre Größe und ihren Einfluß nicht genauer kennen, müssen wir mit der Möglichkeit rechnen, daß sowohl das Summenverhältnis der während der Berührung erreichten Werte dem statistischen Endwert gleich ist (vollkommener Ausgleich) als daß es von ihm in der Richtung nach der ursprünglichen, d. h. im Beginne der Berührung bestehenden (unvollkommener Ausgleich) oder nach der entgegengesetzten (übermäßiger Ausgleich) Richtung abweicht.

Es läßt sich aber zeigen, daß es Bedingungen gibt, unter

denen das Summenverhältnis sich von einem Anfangswerte gegen einen Endwert stetig — d. h. ohne über den Endwert nach der Gegenseite auszuschlagen — verschiebt (vollkommener statistischer Wärmetyp des Schwingungsausgleiches). Bedingung ist, daß die individuellen Werte der Kopplung (umgekehrt proportional der Entfernung der gekoppelten Strahler) oder der Berührungszeiten von einem beliebigen endlichen Werte sich stetig bis zu dem Werte Null erstrecken. Diese Bedingungen sind aber für die Berührung der bewegten und ruhenden Strahler im Kanalstrahl offenbar erfüllt, denn sie sagen nichts anderes aus, als daß die Entfernungen der sich berührenden Strahler alle Werte enthalten, von einem beliebigen endlichen Werte bis zu einem sehr großen Werte, bei dem keine wirksame Kopplung mehr stattfindet, und daß die Berührungszeiten ebenso nach einer Seite durch den Wert Null (die Strahler berühren sich nicht mehr) begrenzt sind.

Um die Fortschritte der Untersuchung nicht an dieser Stelle durch eine langwierige Erörterung aufzuhalten, welche dem engeren Thema ferner liegt, werde ich die eingehendere Untersuchung des Pendeltyps und seines Überganges zum Wärmetyp in einer besonderen Abhandlung geben. Vorläufig stellen wir das Ergebnis als Hypothese auf; wir setzen also voraus, daß der Ausgleich der Schwingungsenergien zwischen den bewegten und den ruhenden Strahlern sich nach diesem vollkommenen statistischen Wärmetyp vollzieht, d. h. daß der Mittelwert der Energieverteilung nach aufgehobener Berührung zwischen der im Beginne der Berührung bestehenden Energieverteilung und einem festen, durch die Natur der Strahler bedingten Werte $\varkappa$ liegt, den wir das Verhältnis der Schwingungskapazitäten genannt haben, und daß er diesem Endwerte beliebig nahe liegen kann. Wir scheiden damit den übermäßigen Ausgleich aus unserer Betrachtung aus.

Bezeichnen E_B' und E_B' wieder die Energiegehalte eines Strahlers im Beginne des Ausgleiches, so ist nach unserer Voraussetzung

$$\frac{\Sigma E_B'}{\Sigma E_B'} > \frac{\Sigma E_B}{\Sigma E_B} \gtrless \varkappa \quad \text{oder} \quad \frac{\Sigma E_B'}{\Sigma E_B'} < \frac{\Sigma E_B}{\Sigma E_B} \lessgtr \varkappa$$

oder allgemein:

$$\left(\frac{\Sigma E_B'}{\Sigma E_B'} - \varkappa\right)^2 > \left(\frac{\Sigma E_B}{\Sigma E_B} - \varkappa\right)^2.$$

Wir werden diese Beziehungen zwischen dem bei der Berührung erreichten Summenverhältnis und dem Verhältnis der Schwingungskapazitäten rein formal ausdrücken durch:

$$\frac{\Sigma E_R}{\Sigma E_B} = \vartheta(\varkappa).$$

Die Größe $\vartheta(\varkappa)$ ist dann eine Funktion des ursprünglichen Energieverhältnisses und der veränderlichen Bedingungen des Berührungsvorganges. Alle veränderlichen, während der Berührung wirksamen Bedingungen hängen aber (sofern die Art der Teilchen gegeben ist), von *einer* Veränderlichen ab, der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen:

$$\vartheta(\varkappa) = f\left(\frac{\Sigma E_R'}{\Sigma E_B'}, v\right).$$

Im Falle des vollendeten Ausgleiches ist das Summenverhältnis dem Endwerte gleich, ist also $\vartheta(\varkappa) = \varkappa$.

Die Anwendung unserer Theorie auf das vorhandene experimentelle Material wird uns zeigen, daß $\vartheta(\varkappa)$ von $\varkappa$ nicht sehr verschieden sein kann.

In der Wirkung auf das Ergebnis unserer Untersuchung unterscheidet sich der aus dem Pendeltyp der einzelnen Paare hervorgegangene vollkommene statistische Wärmetyp von dem reinen Wärmetyp des Ausgleiches nicht mehr. Wir dürfen deshalb unsere Vorstellungen noch weiter vereinfachen, indem wir den einen durch den anderen ersetzen. Wir dürfen uns also vorstellen, daß die Schwingungsenergie bereits in jedem Strahlerpaare der Analogie des Wärmeausgleiches gehorcht. Die für die Energiesummen angesetzten Gleichungen gelten dann bereits für die Energien des einzelnen Strahlerpaares, und wir setzen:

$$(0\,0) \qquad \left(\frac{E_R}{E_B}\right)_{\text{nach dem Ausgleich}} = \vartheta(\varkappa).$$

Stoß nennen wir eine Berührung, bei welcher die beiden Strahler Bewegungsenergie gegeneinander besitzen. Beim Stoße geht ein kleiner Bruchteil ΔB der Bewegungsenergie in Schwingungsenergie ΔE über. Diesen Zuwachs ΔE nennen wir Erregung; er verteilt sich auf die beiden Strahler nach irgendeinem von ihren Eigenschaften abhängenden Verhältnis k, welches wir das Verhältnis der Stoßkapazitäten nennen. Es ist:

$$\Delta E = \Delta E_r + \Delta E_b,$$
$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_b} = \frac{k_r}{k_b} = k,$$
$$\Delta E_r = k_r \Delta E,$$
$$\Delta E_b = k_b \Delta E.$$

Ist k (Stoßkapazität) von $\varkappa$ (Schwingungskapazität) verschieden, so fließt die erzeugte Schwingungsenergie sogleich nach dem Gesetze des Ausgleichs zwischen den beiden Strahlern über, bis das Verhältnis $\varkappa$ erreicht ist. Sind k und $\varkappa$ identisch — und es besteht kein Grund, eine andere Annahme zu machen —, so beschränkt sich der Ausgleich auf diejenige Schwingungsenergie, welche der bewegte Strahler von dem vorangegangenen Stoße mitbringt.

Beide Vorgänge beim Stoß, den Erregungsvorgang und den Ausgleichsvorgang, betrachten wir als eine Wirkung der Induktion; beide fallen zeitlich und wesentlich zusammen. Es ist also nur *eine* Induktionswirkung vorhanden zwischen zwei mit Ladungen besetzten Körpern, die sich rasch nähern und entfernen, und diese Wirkung ist kompliziert dadurch, daß die Ladungen des einen Körpers während der Annäherung Schwingungen ausführen. Aber wir zerlegen diesen einheitlichen Vorgang in Gedanken in zwei Komponenten: den Erregungsvorgang und den Ausgleichsvorgang, und suchen beide durch Analogien zu verstehen. Nur für einen besonders einfachen Fall, der aber an strahlenden Atomen und Molekülen schwerlich realisiert ist, dürfte es möglich sein, Erregung und Ausgleich als *einen* einheitlichen Induktionsvorgang aus der Maxwellschen Gleichung zu berechnen, für den Fall nämlich, daß beide Strahler als einfache elektrische Dipole angesehen werden.

Wird die von den beiden zusammenstoßenden Körpern aufeinander ausgeübte Induktionswirkung unbegrenzt gesteigert, so muß die den Ladungen erteilte Schwingungsenergie schließlich die zusammenhaltenden Kräfte übersteigen; die Ladungen trennen sich, es entsteht ein positiver und ein negativer Körper — Elektrisierung oder Ionisation. Der Wert der Koppelung, bei welchem diese Trennung eintritt, bezeichnet den oben (p. 22) eingeführten endlichen Grenzwert der Kopplung, die Entfernung den endlichen Grenzwert der Entfernung der berührenden Strahler. Absorption entsteht, wenn das bewegte

Teilchen so weit aus seiner Bahn gelenkt wird, daß es in der Fortsetzung dieser Bahn nicht mehr beobachtet werden kann. Vollkommene Absorption tritt ein, wenn das bewegte Teilchen seine Bewegungsenergie in geordneter oder ungeordneter Richtung an das ruhende Teilchen abgibt. Diese Unterschiede in den Wirkungen des Stoßes sind bedingt durch die verschiedene Geschwindigkeit und den verschiedenen Grad der Annäherung der stoßenden Teilchen.

Aus dieser Auffassung des Stoßes wird auch verständlich, daß die Bremsung der Kanalstrahlen durch die bloße Lichterregung sehr gering sein kann. Die experimentelle Erfahrung berechtigt uns, diesen Bewegungsverlust zu vernachlässigen, obgleich er, wie wir sehen werden, gerade noch nachweisbar ist.

Außer diesen besonderen Annahmen machen wir die allgemein übliche Annahme, daß alle Vorgänge im Kanalstrahl gleichmäßig und stetig sind, und daß wir über die Frage der Schwingungsenergie hinaus die individuellen Werte für jedes Teilchen und jeden Vorgang durch Durchschnittswerte ersetzen können.

V. Definitionen.

Das experimentelle Material, welches wir unserer Betrachtung zugrunde legen, ist durch eine Methode gewonnen, bei welcher die Lichtmenge gemessen wird, welche während der Beobachtungszeit durch den Spalt und das Prisma oder das Gitter des Spektrographen auf die photographische Platte gelangt und dort chemisch wirksam wird.

Denken wir uns um das Gesichtsfeld eine geschlossene Fläche gelegt, so wird in der Zeiteinheit eine bestimmte Strahlung S' durch diese Fläche treten, gleich der Summe der Strahlungen σ', welche jeder einzelne Strahler in dieser Zeit ausgibt. In der Beobachtungszeit T_a ist der Wert der Strahlung also:

$$T_a S' = S \text{ oder } T_a \sigma' = \sigma .$$

Von dieser Strahlung tritt ein Bruchteil

$$\frac{F}{4\pi\varrho^2} S$$

durch den Spalt des Apparates, wobei F die durchlässige Fläche des Spaltes und ϱ die Entfernung zwischen Spalt und

Objekt bezeichnet. Von dieser Strahlung gelangt wieder ein Bruchteil

$$\frac{F}{4\pi\varrho^2}\alpha S$$

auf die photographische Platte, wobei α durch die Absorption des Lichtes innerhalb des Apparates bestimmt ist. Diese Strahlung bewirkt eine Schwärzung W. Die Beziehung zwischen Schwärzung und Strahlung ist kompliziert. Die Schwärzung steigt nicht proportional der Belichtungsdauer und der Intensität des Lichtes; denn das Silber, welches sich während des Vorganges ausscheidet, absorbiert einen Teil der Strahlung. Diese Beziehung ist durch das Schwarzschildsche Gesetz bestimmt; da aber in dem experimentellen Material, welches wir verwenden, die reellen Werte der Schwärzungskurven bereits mit Hilfe dieses Gesetzes reduziert sind, so dürfen wir diese reduzierten Werte innerhalb jeder Kurve der Strahlung proportional setzen. Ferner hängt auch die reduzierte Schwärzung immer noch von der Empfindlichkeit der Platte ab:

$$W = \frac{F}{4\pi\varrho^2}\alpha\beta S,$$

wobei der Faktor β von der Empfindlichkeit der Platte abhängen soll. Führen wir aber den oben aufgestellten Grundsatz durch, daß immer zuerst aus den Schwärzungen der gleichen Platte eine Proportion gebildet werden soll, so kann höchstens noch die verschiedene Empfindlichkeit einer Platte für verschiedene Farben in Betracht kommen. Bilden wir aber immer zuerst die Proportionen zwischen der ruhenden und der bewegten Intensität derselben Linie der gleichen Platte, so scheiden alle Faktoren aus und es ist:

$$W_r : W_b = S_r : S_b$$

oder für das zweite Stadium der Vergleichung:

$$\frac{W_{r_1} : W_{b_1}}{W_{r_2} : W_{b_2}} = \frac{S_{r_1} : S_{b_1}}{S_{r_2} : S_{b_2}}, \tag{0}$$

wobei die Werte mit dem Index 1 und 2 von zwei unter ganz verschiedenen Bedingungen gemachten Aufnahmen stammen können.

E sei die Schwingungsenergie, welche ein Strahler in irgendeinem Zeitpunkt t besitzt, E_{max} die Energie nach dem Stoße, E_{min} die Energie vor dem Stoße. Die Energie E_{max}

sinkt in einer unendlich langen Zeit auf den Wert Null. Wir setzen einen sehr niedrigen endlichen Wert $E_{\text{äu}}$ willkürlich fest, welcher kleiner sein soll als jeder irgendwie der Messung zugängliche Wert von E, und betrachten ein Teilchen, dessen Schwingungsenergie diesen Wert erreicht hat, als erloschen. Alle Energiewerte unterhalb $E_{\text{äu}}$ sollen also vernachlässigt werden. Es sei mithin:

$$E_{\max} - E_{\text{äu}} = E_{\max}.$$

Die Zeit T_s, in welcher E von dem Wert $E_{\max}$ auf den Wert $E_{\text{äu}}$ sinkt, nennen wir Leuchtzeit. Die Zeit T_Δ, die freie Zeit des Strahlers, sei die Zeit, in welcher ein bewegter Strahler den freien Weg Δ zwischen zwei Stößen zurücklegt.

Die Zeit, in welcher das Teilchen beim Stoße von der Energie $E_{\min}$ auf die Energie $E_{\max}$ gebracht wird, ist offenbar sehr klein im Vergleiche zur Leuchtzeit und freien Zeit. Wir betrachten sie immer als unendlich klein; das Aufleuchten erfolge momentan.

Mit t_0, t_1, $t_2 \ldots t_n$ bezeichnen wir aufeinanderfolgende, äquidistante, nahe benachbarte Zeitpunkte, die von einem willkürlichen Nullpunkte an gemessen sind. $t_2 - t_1 = \Delta T_s$, die Entfernung zweier benachbarten Zeitpunkte, ist eine sehr kurze Zeitdauer und dt ein Zeitdifferential. Im Zeitpunkte t_1 besitzt ein Strahler eine Schwingungsenergie E_1, im Zeitpunkte t_2 eine Schwingungsenergie E_2; die Differenz

$$E_2 - E_1 = (-\Delta' E)_2$$

bezeichnet, wenn der Strahler zwischen t_1 und t_2 keinen Stoß erlitten hat, den Energieverlust in der Zeit $t_2 - t_1$. $-dE$ ist der Energieverlust während des Zeitdifferentials dt, und

$$\frac{-dE}{dt}$$

der Differentialquotient des Energieverlustes nach der Zeit.

$$(-\Delta' E)_2 = \int_{\Delta T_s} \frac{-dE}{dt}\, dt = E_2 - E_1.$$

Wir werden nun wenigstens für den Anfang unserer Untersuchung die innere Dämpfung des Strahlers vernachlässigen, also annehmen, daß die Schwingungsenergie auf keinem anderen Wege als durch Ausstrahlung verloren gehe. Dann

ist die in einer Zeit ausgestrahlte Energie eines Teilchens gleich der in der gleichen Zeit verlorenen Energie:

$$\sigma_{\Delta T_1} = \int_{\Delta T_1} \sigma \, dt = -(-\Delta' E)_2 = -\int_{\Delta T_1} \frac{-dE}{dt} \, dt = \int_{\Delta T_1} \frac{dE}{dt} \, dt.$$

Um eine meßbare Wirkung auf der photographischen Platte zu erzielen, müssen wir die Strahlung während einer gewissen endlichen Zeit einwirken lassen. Während dieser Beobachtungszeit T_a leuchten nicht immer die gleichen Strahler, denn es werden neue Strahler entzündet, während andere Strahler erlöschen. Wird die Beobachtungszeit kleiner als die Leuchtzeit, so bleibt ein Teil der Strahler während der Beobachtung im Zustande des Leuchtens. Diese ausdauernden Strahler erlangen schließlich, wenn wir die Beobachtungszeit weiter verkleinern, das Übergewicht über die Strahler, welche während der Beobachtung entzündet werden oder erlöschen, und schließlich können wir die Beobachtungszeit so klein machen, daß wir alle beobachteten Strahler als ausdauernd betrachten dürfen. Diese ideelle Beobachtungszeit ΔT_a soll auch kleiner sein als jede andere in unserer Betrachtung vorkommende Zeit auch als die freie Zeit T_Δ. Wir machen also in Gedanken eine Momentaufnahme der Leuchtvorgänge. Die reelle Beobachtungszeit T_a ist dann ein einfaches Vielfaches der ideellen, und die reell gemessene Strahlung ein Vielfaches der ideell gemessenen:

$$T_a = z \Delta T_a,$$
$$\sigma_{T_a} = z \sigma_{\Delta T_a},$$
$$\delta_{T_a} = z \delta_{\Delta T_a} = \Sigma z \sigma_{\Delta T_a} = z \Sigma \sigma_{\Delta T_a}.$$

VI. Ruhende Strahler.

Zahl der ruhenden Strahler. — Es leuchten im Augenblicke der Beobachtung so viele Strahler, als in der Zeit T_a entzündet worden sind, in welcher das Leuchten eines Strahlers erlischt; denn die Strahler, welche früher entzündet worden sind, leuchten nicht mehr.

Die Zahl der in einer Zeit entzündeten Strahler ist gleich der Zahl der wirksamen Stöße in dieser Zeit. Die Zahl der wirksamen Stöße ist gleich der Zahl der stoßenden Teilchen

multipliziert mit der Zahl der Stöße, welche jedes einzelne der stoßenden Teilchen in dieser Zeit im Gesichtsfelde ausübt.

$$\mathcal{Z} \text{ . der Stöße} = Z \text{ . der stoßenden Teilchen} \times Z \text{ . der Stöße eines Teilchens.}$$

Die stoßenden Teilchen sind identisch mit den in dieser Zeit durch das Gesichtsfeld strömenden Kanalstrahlteilchen. Bezeichnen wir mit N eine beliebige Zahl von Teilchen und mit i die Zahl der in der Zeiteinheit durch das Gesichtsfeld strömenden Teilchen, so dürfen wir die Definition aufstellen:

$$i = \frac{dN}{dt},$$

wobei dN die Zahl der Teilchen bezeichnet, welche in der Zeit dt in der Strahlenrichtung das Gesichtsfeld verlassen oder in dasselbe eintreten. Die Zahl der in der Leuchtzeit T_s durch das Gesichtsfeld strömenden Teilchen ist dann gleich $T_s i$. Die Zahl der Stöße eines Teilchens innerhalb des Gesichtsfeldes ist gleich X/Λ, wo X die Ausdehnung des Gesichtsfeldes in der Strahlenrichtung und Λ den freien Weg zwischen zwei Stößen bezeichnet. Die Zahl N_r der ruhenden Strahler ist also:

$$N_r = \frac{X}{\Lambda} T_s i. \tag{1}$$

Setzen wir:

$$\frac{i}{q} = j$$

so geht die Gleichung über in die Form:

$$\begin{cases} N_r = j \frac{qX}{\Lambda} T_s, \\ \quad = j \frac{V}{\Lambda} T_s, \end{cases} \tag{1a}$$

wobei q den Querschnitt, V das Volumen des Gesichtsfeldes und j die Stromdichte (d. h. die Zahl der bewegten Teilchen pro Einheit des Querschnittes) bezeichnet.

Ausstrahlung der ruhenden Strahler. — Die Ausstrahlung S_r der ruhenden Strahler in der ideellen Beobachtungszeit ΔT_s ist gleich dem Produkte aus der Zahl der ruhenden Strahler und der mittleren Ausstrahlung σ_m des einzelnen Strahlers in dieser Zeit:

$$(2\,b)\quad \begin{cases} S_{r\,\Delta T_s} = i\,\dfrac{X}{A}\,T_s\,\sigma_{m\,\Delta T_s} = i\,\dfrac{X}{A}\,T_s\,\Delta T_s\left(\overline{\dfrac{dE}{dt}}\right), \\ \text{oder} \\ S_{r\,\Delta T_s} = i\,\dfrac{X}{A}\,T_s\left(\int_{\Delta T_s}\sigma\,dt\right)_m = i\,\dfrac{X}{A}\,T_s\left(\int_{\Delta T_s}\dfrac{dE}{dt}\,dt\right)_m. \end{cases}$$

Um die Summe oder den Mittelwert der Ausstrahlung durch die Summe der individuellen Werte der einzelnen Strahler zu ersetzen, fassen wir die Strahler in Gruppen zusammen, für deren jede die individuelle Ausstrahlung aller Teilchen den gleichen Wert hat. Die Ausstrahlung des Strahlers ist eine Funktion seiner Schwingungsenergie und sinkt, während die Energie abklingt. Offenbar ist aber die Strahlung für alle jene Teilchen gleich groß, welche gleichen Energiegehalt haben. Die Strahler befinden sich aber im Augenblicke der Beobachtung in allen Stadien des Leuchtens, vom Zustande maximalen Leuchtens unmittelbar nach dem Stoße bis zum Zustande vollständigen Erlöschens. Die Leuchtzeit T_s, gerechnet vom Zeitpunkte der Beobachtung t_0 nach rückwärts bis zum Augenblicke t_f, wo diejenigen Teilchen entzündet worden sind, welche während der Beobachtungszeit erlöschen, teilen wir in z gleiche Teile von der Länge der Beobachtungszeit ΔT_s, so daß:

$$\begin{aligned} T_s &= (t_1 - t_0) + (t_2 - t_1) + \ldots (t_f - t_{f-1}), \\ &= \Delta T_1 \quad + \Delta T_2 \quad + \ldots \Delta T_f, \\ &= z\,\Delta T_s. \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung der Stetigkeit aller Vorgänge sind in allen diesen Zeitabschnitten gleich viel Strahler entzündet worden. Es ist also:

$$i\,\frac{X}{A}\,\Delta T_1 = i\,\frac{X}{A}\,\Delta T_2 = \ldots i\,\frac{X}{A}\,\Delta T_f,$$

$$i\,\frac{X}{A}\,z\,\Delta T_s = i\,\frac{X}{A}\,T_s.$$

Die Strahler, welche in der gleichen Zeit entzündet worden sind, besitzen bei der Beobachtung gleiche Schwingungsenergie und senden gleiche Strahlung aus; sie sollen eine Gruppe bilden. Die Ausstrahlung, welche die Teilchen der ersten Gruppe aussenden, ist:

$$S_{\Delta T_1} = i\frac{X}{A}\Delta T_a \sigma_1 = i\frac{X}{A} T_a \int_{t_0}^{t_1} \frac{dE}{dt} dt,$$

für die folgenden Gruppen:

$$S_{\Delta T_2} = i\frac{X}{A}\Delta T_a \sigma_2 = i\frac{X}{A}\Delta T_a \int_{t_1}^{t_2} \frac{dE}{dt} dt,$$

$$\vdots$$

$$S_{\Delta T_f} = \ldots\ldots \sigma_f = i\frac{X}{A}\Delta T_a \int_{t_{f-1}}^{t_f} \frac{dE}{dt} dt,$$

$$S_{\Delta T_1} + S_{\Delta T_2} + \ldots S_{\Delta T_f} = i\frac{X}{A}\Delta T_a \left(\int_{t_0}^{t_1} \frac{dE}{dt} dt + \int_{t_1}^{t_2} \frac{dE}{dt} dt + \ldots \int_{t_{f-1}}^{t_f} \frac{dE}{dt} dt \right),$$

$$S_r' = i\frac{X}{A}\Delta T_a \int_{t_0}^{t_f} \frac{dE}{dt} dt = i\frac{X}{A}\Delta T_a \int_{T_0} \frac{dE}{dt} dt.$$

$\int_{T_0} \frac{dE}{dt} dt$ ist aber die ganze von einem Teilchen während der Leuchtzeit ausgestrahlte Energie, also unter der Voraussetzung fehlender Dämpfung die ganze Energie $E_{r\max}$, welche ein ruhendes Teilchen unmittelbar nach dem Stoße besessen hat:

$$\int_{T_0} \sigma dt = \int_{T_0} \frac{dE}{dt} dt = E_{r\max},$$

$$S_r' = i\frac{X}{A}\Delta T_a E_{r\max}.$$

Für eine reelle Beobachtungszeit ($T_a = z\Delta T_a$) ist:

$$S_r = z S_r',$$

$$= i\frac{X}{A} z \Delta T_a E_{r\max},$$

$$(2) \qquad S_r = i\frac{X}{A} T_a E_{r\max} = i\frac{X}{A} T_a \int_{T_0} \frac{dE}{dt} dt = i\frac{X}{A} T_a \int_{T_0} \sigma dt,$$

oder nach Gleichung (1a):

$$(2a) \qquad S_r = j\frac{V}{A} T_a E_{r\max} = \ldots$$

VII. Bewegte Strahler.

Zahl der bewegten Strahler. — Wir setzen die Zahl der bewegten Strahler gleich der Zahl der bewegten Teilchen, ohne damit aussprechen zu wollen, daß alle bewegten Teilchen

wirklich Licht aussenden. Bewegte Teilchen, welche auf dem Wege zwischen zwei Zusammenstößen im Zeitpunkte der Beobachtung erloschen sind, werden als Strahler von der Ausstrahlung Null gezählt.

n_b sei die Zahl der bewegten Teilchen auf der Einheit der in der Bewegungsrichtung gemessenen Strecke, der Einheit des Weges; N_b die Zahl dieser Teilchen auf der Strecke X, dann ist:

$$n_b = \frac{N_b}{X} .$$

Ferner bezeichne i wie oben (p. 29) die Strahlenstärke, definiert als die Zahl der in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt tretenden Teilchen, und v deren Geschwindigkeit; dann ist, wie bekannt:

$$i = n_b v .$$

Also ist:

$$N_b = \frac{i}{v} X .$$

Ist X die Länge des Gesichtsfeldes, so bezeichnet N_b die Zahl der bewegten Teilchen im Gesichtsfelde.

Setzen wir $j = \frac{i}{q}$, so ist:

$$N_b = \frac{j}{v} q X = \frac{j}{v} V ,$$

wo V das Volumen des Gesichtsfeldes, j die Stromdichte bezeichnet.

Bezeichnen wir mit Λ den Weg, welchen ein Teilchen zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt (freier Weg), mit T_Λ die Zeit, welche es dazu braucht (freie Zeit), so können wir die Geschwindigkeit auch ausdrücken durch:

$$v = \frac{\Lambda}{T_\Lambda} .$$

Tragen wir diesen Wert ein, so ist:

$$N_b = i \frac{X}{\Lambda} T_\Lambda = j \frac{V}{\Lambda} T_\Lambda . \tag{3}$$

Ausstrahlung der bewegten Strahler. — Die Ausstrahlung S_b der bewegten Teilchen in der ideellen Beobachtungszeit ΔT_e ist gleich dem Produkt aus der Zahl der bewegten Teilchen

und der mittleren Ausstrahlung des einzelnen Teilchens, während dieser Zeit:

$$(4a)\quad \begin{cases} S_{b\,\Delta T_a} = i\,\frac{X}{A}\,T_A\left(\int_{\Delta T_a} \sigma\,dt\right)_m = i\,\frac{X}{A}\,T_A\left(\int_{\Delta T_a} \frac{dE}{dt}\,dt\right)_m \\ \qquad\qquad = i\,\frac{X}{A}\,T_A\,\Delta T_a\left(\frac{dE}{dt}\right). \end{cases}$$

Wir fassen die Teilchen gleichen Energiegehaltes und gleicher Ausstrahlung wieder in Gruppen zusammen.

Die Teilchen befinden sich in gleichmäßiger Verteilung in allen räumlichen und zeitlichen Entfernungen zwischen zwei Zusammenstößen. Teilen wir den freien Weg A zwischen zwei Zusammenstößen durch die Teilpunkte $\lambda_0, \lambda_1 \ldots \lambda_z$ in z gleiche Teile von der Länge ΔA, so ist:

$$\begin{aligned} A &= (\lambda_1 - \lambda_0) + (\lambda_2 - \lambda_1) + \ldots (\lambda_z - \lambda_{z-1}), \\ &= \Delta A_1 \quad + \Delta A_2 \quad + \ldots \Delta A_z, \\ &= z\,\Delta A. \end{aligned}$$

Teilen wir die freie Zeit T_A von dem Zeitpunkte des einen Zusammenstoßes aus gemessen, durch Zeitpunkte $t_0, t_1 \ldots t_z$ in z gleiche Teile ΔT_A, so daß ΔT_A die zur Zurücklegung ΔA nötige Zeit bezeichnet, so ist:

$$\begin{aligned} T_A &= (t_1 - t_0) + (t_2 - t_1) + \ldots (t_z - t_{z-1}), \\ &= \Delta T_1 \quad + \Delta T_2 \quad + \ldots \Delta T_z, \\ &= z\,\Delta T_A\,. \end{aligned}$$

Im Falle regelmäßiger Verteilung und gleichmäßiger Bewegung entfallen auf jede Weg- oder Zeitstrecke gleich viele Teilchen. Es ist also:

$$\begin{aligned} N_b &= \Delta N_1 + \Delta N_2 + \ldots \Delta N_z, \\ &= z\,\Delta N. \end{aligned}$$

wobei $\Delta N_1, \Delta N_2, \ldots$ die Teilchen bezeichnen, welche um die Strecke $\Delta A_1, \Delta A_1 + \Delta A_2, \ldots$ oder $\lambda_1 - \lambda_0, \lambda_2 - \lambda_0, \ldots$ oder um die Zeit $\Delta T_1, \Delta T_1 + \Delta T_2, \ldots$ oder $t_1 - t_0, t_2 - t_0, \ldots t_z - t_0$ vom Raum- oder Zeitpunkte des letzten Zusammenstoßes entfernt sind. Beim Zusammenstoße werden alle Teilchen in den Zustand maximaler Energie $E_{b\,max}$ versetzt. Diese

Energie sinkt auf dem freien Wege bis zu einem Zustande $E_{b\,\min}$, der beliebig oberhalb oder unterhalb von E_{a_0} liegen kann. Alle Teilchen, welche gleich weit vom letzten Zusammenstoße entfernt sind, also die Teilchen derselben Gruppe ΔN_1 oder derselben Gruppe ΔN_2, besitzen dieselbe Schwingungsenergie; dagegen sind die Teilchen verschiedener Gruppen ΔN_1 oder ΔN_2 wohl der Zahl, nicht aber der Energie nach gleich. Nach Gleichung (3) ist die Zahl der Strahler einer Gruppe:

$$\Delta N = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_\Lambda$$

und nach Gleichung (4a) die Strahlung einer Gruppe:

$$S_{\Delta N,\, \Delta T_a} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_\Lambda \int_{\Delta T_a} \frac{d E_b}{dt} dt .$$

Wir setzen nun die Zeit ΔT_Λ gleich der ideellen Beobachtungszeit ΔT_a und addieren die Ausdrücke für die einzelnen Gruppen:

$$S_{\Delta N_1} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{t_0}^{t_1} \frac{d E_b}{dt} dt ,$$

$$S_{\Delta N_2} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{t_1}^{t_2} \frac{d E_b}{dt} dt ,$$

$$\vdots$$

$$S_{\Delta N_z} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{t_{z-1}}^{t_z} \frac{d E_b}{dt} dt ,$$

$$S_{\Delta N_1} + S_{\Delta N_2} + \ldots S_{\Delta N_z} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{t_0}^{t_z} \frac{d E_b}{dt} dt ,$$

$$S_b' = S_{b\,\Delta T_a} = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{T_\Lambda} \frac{d E_b}{dt} dt .$$

Führen wir statt der freien Zeit T_Λ und ihres Abschnittes ΔT_a die freie Wegstrecke Λ und ihren Abschnitt $\Delta \Lambda$ ein, so erhalten wir unter entsprechend veränderter Ableitung:

$$S_b' = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a \int_{\Lambda} \frac{d E_b}{d \lambda} d\lambda .$$

Das Integral über den Energieverlust auf dem freien Wege oder in der freien Zeit ist gleich der Differenz zwischen dem

Energiegehalt unmittelbar nach dem vorhergehenden und unmittelbar vor dem folgenden Stoße:

$$\int_{\Lambda} \frac{dE_b}{d\lambda} d\lambda = \int_{T_\Lambda} \frac{dE_b}{dt} dt = E_{b\max} - E_{b\min},$$

$$S_b' = i \frac{X}{\Lambda} \Delta T_a (E_{b\max} - E_{b\min}).$$

Für die reelle Beobachtungszeit ($T_b = z \Delta T_b$) ist:

$$(4) \quad \begin{cases} S_b = z S_b', \\ S_b = i \frac{X}{\Lambda} T_a \int_{T_\Lambda} \sigma_b dt = i \frac{X}{\Lambda} T_a \int_{T_\Lambda} \frac{dE_b}{dt} dt = j \frac{V}{\Lambda} T_a \int_{\Lambda} \frac{dE_b}{d\lambda} d\lambda, \\ S_b = i \frac{X}{\Lambda} T_a (E_{b\max} - E_{b\min}) = j \frac{V}{\Lambda} T_a (E_{b\max} - E_{b\min}). \end{cases}$$

Wir machen nun die Annahme, daß die Ausstrahlung des molekularen Strahlers dem Strahlungsgesetze der großen strahlenden Körper gehorche, nach welchem in gleichen Zeiten gleiche Bruchteile der in jeder Zeit vorhandenen Energie ausgestrahlt werden (wie wir sehen werden, zwingt uns der Farbeneffekt zu dem Schlusse, daß diese Annahme nur in Annäherung richtig ist). Es bezeichne αE die in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie eines Strahlers von der Energie E und $\alpha E = (1 - \alpha) E$ die Energie, welche der Strahler am Ende der Zeiteinheit besitzt; dann ist die Energie des bewegten Strahlers am Ende der freien Zeit T_Λ:

$$E_{b\min} = \alpha^{T_\Lambda} E_{b\max}$$

oder da $T_\Lambda = \frac{\Lambda}{v}$:

$$E_{b\min} = \alpha^{\Lambda/v} E_{b\max},$$

also:

$$E_{b\max} - E_{b\min} = (1 - \alpha^{\Lambda/v}) E_{b\max}.$$

$$(5) \quad S_b = i \frac{X}{\Lambda} T_a (1 - \alpha^{\Lambda/v}) E_{b\max}.$$

VIII. Verhältnis der Intensitäten.

Bilden wir jetzt das Verhältnis zwischen den Ausstrahlungen der ruhenden und der bewegten Strahler, so ist [Gleichung (2) und (4)]:

$$(6) \qquad \frac{S_r}{S_b} = \frac{\int\limits_{T_s} \sigma_r \, dt}{\int\limits_{T_A} \sigma_b \, dt} = \frac{\int\limits_{T_s} \frac{d E_r}{d t} \, dt}{\int\limits_{T_A} \frac{d E_b}{d t} \, dt} = \frac{E_{r\,max}}{E_{b\,max} - E_{b\,min}} .$$

Häufig werden wir die Gleichung in der Form verwenden:

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{E_{r\,max}}{\int\limits_{T_A} \frac{d E_b}{d t} \, dt} .$$

Nach Gleichung (2) und (5) ist:

$$(7\,a) \qquad \frac{S_r}{S_b} = \frac{1}{1 - \alpha^{A/v}} \cdot \frac{E_{r\,max}}{E_{b\,max}} .$$

Nach unseren Voraussetzungen nähert sich aber das bei der Berührung erreichte Verhältnis der Energien der beiden Strahler stetig dem Verhältnis der Schwingungskapazitäten $\varkappa$. Also ist nach Gleichung (00):

$$\frac{E_{r\,max}}{E_{b\,max}} = \vartheta(\varkappa) ,$$

wobei $\vartheta(\varkappa)$ die angegebene formale Bedeutung hat. Also ist auch:

$$(7) \qquad \frac{S_r}{S_b} = \frac{\vartheta(\varkappa)}{1 - \alpha^{T_A}} = \frac{\vartheta(\varkappa)}{1 - \alpha^{A/v}} .$$

Im Falle des vollkommenen Ausgleiches wird:

$$(7\,b) \qquad \frac{S_r}{S_b} = \frac{\varkappa}{1 - \alpha^{T_A}} = \frac{\varkappa}{1 - \alpha^{A/v}} .$$

IX. Eine andere Ableitung.

Noch auf einem anderen Wege können wir zum gleichen Ergebnis gelangen. Wir haben die Strahlung für eine Beobachtungszeit ΔT_a bestimmt, als die Summe der Ausstrahlungen der einzelnen Strahler in dieser Zeit. Da wir die ideelle Beobachtungszeit ΔT_a kurz angenommen haben im Vergleich zu der Leuchtzeit T_s und der freien Zeit T_A, so konnten wir die Strahler vernachlässigen, welche in dieser Zeit aufleuchten oder erlöschen. Es trat also während der Beobachtung kein Wechsel ein zwischen Strahlern und Nicht-Strahlern, und es war deshalb möglich, die Strahler zu zählen.

Wir können aber auch unmittelbar von einer reellen Beobachtungszeit T_a ausgehen, welche lang sein soll im Vergleich zu T_s und T_A. Dann dürfen wir umgekehrt annehmen, daß alle beobachteten Strahler während der Beobachtung aufleuchten und erlöschen. Wir dürfen also alle Leuchtvorgänge als vollendet ansehen; denn der Bruchteil, welcher die Grenzen der Beobachtungszeit überschreitet, kann beliebig klein gemacht werden. So ist es möglich, statt der Strahler die Leuchtvorgänge zu zählen. Die gesamte in der Beobachtungszeit ausgegebene Energie ist gleich dem Produkte aus der Zahl der Leuchtvorgänge und der bei dem einzelnen Leuchtvorgang ausgegebenen Energie. Die Zahl der Leuchtvorgänge ist gleich der Zahl der erregenden Stöße im Gesichtsfelde während der Beobachtungszeit, welche wie oben bestimmt wird:

$$N = i\frac{X}{A}T_a.$$

Sie ist für beide Intensitäten gleich groß. Die Energie, welche bei einem Leuchtvorgang von einem ruhenden Strahler ausgegeben wird, ist gleich der gesamten Energie $E_{r_{max}}$, welche er unmittelbar nach dem Stoße besitzt. Wir erhalten so für S_r die Gleichung (2). Der bewegte Strahler wird beim zweiten Stoße wieder in den maximalen Leuchtzustand versetzt. Seine Ausstrahlung bewegt sich also zwischen den beiden Grenzen $E_{b_{max}}$ und $E_{b_{min}}$. Wir erhalten so für S_b die Gleichung (4) und für das Verhältnis beider Intensitäten die Gleichung (6).

Wollen wir Gleichung (3) und (4) für eine Beobachtungszeit ΔT_a angeben, für welche die Voraussetzung, welche wir über die Leuchtvorgänge gemacht haben, nicht mehr gilt, so denken wir uns eine Messung für eine lange Beobachtungszeit ausgeführt. Die Strahlungen verhalten sich dann wie die Beobachtungszeiten, und es ist:

$$\Delta T_a = \frac{1}{x}T_a,$$

$$S_{\Delta T_a} = \frac{1}{x}S_{T_a}$$

usw.

X. Beziehungen zwischen Intensitätsverhältnis und Versuchsbedingungen.

Bei der Ableitung unserer Gleichungen haben wir noch keinerlei neue Annahme eingeführt, außer etwa der Annahme,

daß die Erregung des Leuchtens durch den Stoß der ruhenden und der bewegten Teilchen geschieht, und für Gleichung (5) der Annahme regelmäßiger Ausstrahlung während der freien Zeit. Die unter Abschnitt III aufgeführten Erörterungen leiteten uns auf die Annahme einer Beziehung zwischen freier Zeit und Leuchtzeit und eines Ausgleiches der Schwingungsenergien beim Stoß; sie gestatten uns aber keine bestimmte, zahlenmäßige Annahme. Die freie Zeit kann beliebig kleiner sein als die Leuchtzeit, und der Ausgleich kann jeden Grad von Vollkommenheit erreichen. Erst das experimentelle Material kann uns die Möglichkeit geben, hierüber eine bestimmte Aussage zu machen. Wir können aber die unendlich zahlreichen theoretischen Möglichkeiten in bezug auf das Verhältnis der Zeiten und den Schwingungsausgleich eingrenzen, indem wir die extremen Möglichkeiten aufsuchen und für diese die Gleichungen entwickeln. Die tatsächlich gefundenen Intensitätsverhältnisse müssen dann zwischen den durch diese Grenzgleichungen geforderten Werten liegen, wenn unsere Theorie ohne weitere Annahme durchführbar sein soll. Wir gehen zu diesem Zwecke von Gleichung (6) aus.

Es bestehen je zwei entgegengesetzte extreme Möglichkeiten. Die Leuchtzeit kann im Verhältnis zur freien Zeit sehr klein oder sehr groß sein, und es kann beim Stoß kein Energieausgleich stattfinden, oder der Energieausgleich kann vollkommen sein. Das ergibt vier mögliche Kombinationen:

Kleine Leuchtzeit und fehlender Energieausgleich; kleine Leuchtzeit und vollkommener Energieausgleich; sehr große Leuchtzeit und fehlender Energieausgleich, sehr große Leuchtzeit und vollkommener Energieausgleich.

1. *Kleine Leuchtzeit und fehlender Energieausgleich.* — Ist die Leuchtzeit T_e unter allen Versuchsbedingungen kleiner als die freie Zeit T_A, dann ist (vgl. Abschnitt IV):

$$E_{b\,\min} < E_{\text{fin}},$$

also, da bereits E_{fin} als unendlich klein angenommen wird:

$$E_{b\,\max} - E_{b\,\min} = E_{b\,\max} - E_{\text{fin}} = E_{b\,\max},$$

also nach Gleichung (6):

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{E_{r\,\max}}{E_{b\,\max}}.$$

Das bewegte Teilchen ist beim Stoße bereits erloschen; die Erregung, d. i. derjenige Teil ΔB der kinetischen Energie B, welcher beim Stoße in Schwingungsenergie ΔE umgesetzt wird, verteilt sich unter allen Bedingungen von Geschwindigkeit und Gasdruck auf zwei dunkle Körper, so daß also die Bedingungen der Verteilung durch die Versuchsbedingungen nicht geändert werden können. Diese Verteilung erfolgt in irgendeinem Verhältnis k, welches wir das Verhältnis der Stoßkapazitäten genannt haben, so daß:

$$\Delta E = \Delta E_r + \Delta E_b,$$

$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_b} = \frac{k_r}{k_b} = k.$$

Da beide Teilchen vor dem Stoße keine Energie besaßen, so ist:

$$E_{r\,max} = \Delta E_r,$$

$$E_{b\,max} = \Delta E_b,$$

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{\Delta E_r}{\Delta E_b} = k = \text{const.} \tag{8}$$

Geschwindigkeitseffekt und Druckeffekt sind unmöglich.

2. *Kleine Leuchtzeit, vollkommener Ausgleich.* — Da beide Körper beim Stoße dunkel sind, so ist die Frage nach dem Ausgleich ihrer Schwingungsenergie hinfällig. Die Kombination ist nicht realisierbar.

3. *Sehr große Leuchtzeit, fehlender Ausgleich.* — Ist die Leuchtzeit T_s größer als die freie Zeit T_A, so besitzt das bewegte Teilchen am Ende des freien Weges eine Energie E_{min}, welche der Energie E_{max} am Anfang des freien Weges beliebig nahe liegen kann. Der Energiezuwachs beim Stoße ΔE verteilt sich jetzt auf einen dunklen und einen leuchtenden Körper. Findet aber kein Ausgleich statt, dann bezeichnet der Zuwachs ΔE_r und ΔE_b der Teilchen, ganz unabhängig von ihrem Leuchtzustande, die reelle Vermehrung ihrer Schwingungsenergie; es ist also wiederum, wenn k die Stoßkapazität bedeutet:

$$\Delta E = \Delta E_r + \Delta E_b,$$

$$\frac{\Delta E_r}{\Delta E_b} = k = \text{const.}$$

Da das ruhende Teilchen vor dem Stoße dunkel war, so ist:

$$E_{r\,max} = \Delta E_r.$$

Da das bewegte Teilchen vor dem Stoße eine Energie $E_{b\,\min}$ besaß, so besitzt es nach dem Stoße eine um den Zuwachs ΔE_b größere Energie:

$$E_{b\,\max} = \Delta E_b + E_{b\,\min}.$$

Also ist nach Gleichung (6):

$$(8)\quad \begin{cases} \dfrac{S_r}{S_b} = \dfrac{\Delta E_r}{\Delta E_b + E_{b\,\min} - E_{b\,\min}}, \\ \quad = \dfrac{\Delta E_r}{\Delta E_b} = k = \text{const.} \end{cases}$$

Das Verhältnis der ausgestrahlten Intensitäten ist also konstant: Geschwindigkeitseffekt und Druckeffekt sind unmöglich.

Bedingung für dieses Intensitätsverhältnis ist das Gleichgewicht aller Vorgänge; denn die beiden Werte für $E_{\min}$, welche sich in der Gleichung aufheben, gehören zwei aufeinander folgenden freien Wegen an. Es muß also $E_{b\,\min}$ für zwei aufeinander folgende freie Wege gleich groß sein:

$$(a)\quad E_{b\,\min\,s} = E_{b\,\min\,(s-1)}.$$

Wenn aber ein Körper in regelmäßigen Zeitabständen einen Energiezuwachs erfährt, ohne in der Zwischenzeit auf den Energiewert Null zu sinken, so muß sein Energiegehalt solange ansteigen, bis Energieverlust und Energiezuwachs während einer durch zwei Stöße begrenzten Periode gleich groß geworden sind. Im Zustande des Gleichgewichtes ist also:

$$(b)\quad \left(\int_{T_A} \frac{dE_b}{dt}\,dt\right)_n = \Delta E_b.$$

Um ein Urteil über die Zeit und die Wegstrecke zu gewinnen, welche zur Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes nötig sind, wollen wir noch eine genauere Berechnung der ansteigenden Energiewerte durchführen. Wir nehmen an, daß das bewegte Teilchen an irgendeinem Punkte der Bahn noch keinen Zusammenstoß gehabt habe, dann ist an diesem Punkte seine Energie Null.

Nach dem ersten Stoße ist:

$$E_{\max_1} = \Delta E_b.$$

Der Verlust in der ersten freien Zeit beträgt einen bestimmten Bruchteil dieses Wertes, also:

$$\left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_1 = c\, E_{b_{max}} = c\, \Delta E_b;$$

wobei $c < 1$ ist.

Der Wert der Schwingungsenergie am Ende der ersten freien Strecke ist:

$$E_{min_1} = E_{max_1} - \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_1 = (1-c)\, \Delta E_b.$$

Nach dem zweiten Stoße ist:

$$E_{max_2} = E_{min_1} + \Delta E_b = (1-c)\, \Delta E_b + \Delta E_b$$
$$= [(1-c)+1]\, \Delta E_b,$$
$$\left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_2 = c\, E_{max_2},$$
$$= c\,[(1-c)+1]\, \Delta E_b,$$
$$E_{min_2} = E_{max_2} - \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_2,$$
$$= [(1-c)^2 + (1-c)]\, \Delta E_b.$$

Nach dem $n$ten Stoße:

$$E_{max_n} = [(1-c)^{n-1} + (1-c)^{n-2} + \ldots (1-c) + 1]\, \Delta E_b,$$
$$\left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_n = c\,[(1-c)^{n-1} + (1-c)^{n-2} + \ldots (1-c) + 1]\, \Delta E_b,$$
$$E_{min_n} = [(1-c)^n + (1-c)^{n-1} + \ldots (1-c)]\, \Delta E_b.$$

Addieren wir die geometrischen Reihen, welche in diesen Gleichungen enthalten sind, so ist:

$$E_{max_n} = \frac{1-(1-c)^n}{c}\, \Delta E_b,$$
$$\left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_n = [1-(1-c)^n]\, \Delta E_b,$$
$$E_{min_n} = \frac{(1-c)-(1-c)^{n+1}}{c}\, \Delta E_b.$$

Die Bedingung des Gleichgewichtes ist:

$$E_{max_n} = E_{max_{(n-1)}},$$

also:

$$\frac{1-(1-c)^n}{c}\, \Delta E_b = \frac{1-(1-c)^{n+1}}{c}\, \Delta E_b.$$

Das ist der Fall, wenn:

$$(1-c)^n \Delta E_b = (1-c)^{n+1} \Delta E_b$$

oder

$$(c) \qquad (1-c)^n \Delta E_b - (1-c)^{n+1} \Delta E_b = 0.$$

Die Bedingung des Gleichgewichts ist also, daß die Endglieder der Reihen für zwei aufeinander folgende Weglängen gleich werden. Da $1-c<1$, so ist die Reihe konvergent. Die Endglieder werden also nach einer unendlichen Zahl von Gliedern gleich Null und damit auch einander gleich. Die Zahl der Glieder entspricht aber der Zahl der Stöße. Das theoretische Gleichgewicht wird also nach unendlich vielen Stößen erreicht.

Das Endglied $(1-c)^n \Delta E_b$ bezeichnet aber zugleich den Wert, auf welchen die aus einem Stoße stammende Energie ΔE_b eines Teilchens in der Zeit sinkt, in welcher das Teilchen n Stöße erleidet. Das Glied wird also Null in der Zeit, in welcher ein Quantum Schwingungsenergie vom Betrage ΔE_b Null wird. Diese Zeit ist die theoretische Leuchtzeit eines Teilchens von der Energie ΔE_b.

Nun haben wir festgesetzt, daß als praktische Grenze des Leuchtens eine Energie E_{an} gelten soll, die zwar endlich, aber so klein ist, daß sie sich jeder Beobachtung entzieht. Dementsprechend werden wir auch das Endglied unserer Reihen als verschwunden betrachten, wenn es gleich E_{an} geworden ist. Die Zeit, in welcher das *praktische* Gleichgewicht der Leuchtvorgänge erreicht wird, kann also nicht länger sein als die *praktische* Leuchtzeit eines Teilchens von der Energie ΔE_b. Da es aber nach Gleichung (c) genügt, daß die *Differenz* der Endglieder zweier Reihen verschwindet, so muß die gesuchte Zeit sogar viel kleiner sein.

Im Falle des theoretischen Gleichgewichtes ist:

$$E_{b\max} = \lim_{n=\infty} E_{b\max_n} = \frac{\Delta E_b}{c},$$

$$\int_{T_A} \frac{dE_b}{dt}\,dt = \lim_{n=\infty} \left(\int_{T_A} \frac{dE_b}{dt}\,dt \right)_n = \Delta E_b,$$

$$E_{b\min} = \lim_{n=\infty} E_{b\min_n} = \frac{\Delta E_b}{c} - \Delta E_b,$$

$$E_{b\max} = E_{b\min} + \Delta E_b.$$

Wir müssen also annehmen, daß das Gleichgewicht der Leuchtvorgänge bei fehlendem Ausgleich innerhalb des Gesichtsfeldes erreicht ist, wenn wir annehmen, daß das Ende der praktischen Leuchtzeit eines Teilchens innerhalb des Gesichtsfeldes erreicht ist.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß zwar unsere drei Annahmen theoretisch möglich sind, daß aber Druckeffekt und Geschwindigkeitseffekt bei jeder Annahme, die wir über die Leuchtzeit machen, unmöglich sind, wenn wir nicht zugleich einen Ausgleich der Schwingungsenergien zwischen den berührenden Strahlen annehmen, ebenso bei jeder Annahme über den Ausgleich, wenn wir nicht zugleich eine lange, d. h. die freie Zeit überschreitende Leuchtzeit annehmen.

Die Intensitäten stehen unter den drei diskutierten Voraussetzungen in einem festen, von den Versuchsbedingungen unabhängigen Verhältnisse. Vergleichen wir die Intensitätsverhältnisse oder an deren Stelle die Schwärzungen (W_r, W_b) aus zwei verschiedenen Aufnahmen, so ist also:

$$\frac{W_{r_1} : W_{b_1}}{W_{r_2} : W_{b_2}} = \frac{S_{r_1} : S_{b_1}}{S_{r_2} : S_{b_2}} = 1. \tag{9}$$

4. *Sehr große Leuchtzeit, vollkommener Ausgleich.* — Ist die Leuchtzeit T_s sehr viel größer als die freie Zeit T_A, so dürfen wir die Ausstrahlung des bewegten Teilchens in der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen als konstant ansehen; wir dürfen also annehmen, daß in gleichen Zeiten ein gleicher Bruchteil a der nach dem Stoße vorhandenen Schwingungsenergie $E_{b\max}$ durch Ausstrahlung verloren geht:

$$\frac{dE_b}{dt} = a E_{b\max},$$

$$\int_{T_A} \frac{dE_b}{dt}\, dt = T_A\, a\, E_{b\max},$$

oder da $v = A/T_A$ ist:

$$\int_{T_A} \frac{dE_b}{dt}\, dt = \frac{A}{v}\, a\, E_{b\max}.$$

Tragen wir diesen Wert in Gleichung (6) ein, so ist:

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{E_{r\max}}{a\frac{A}{v} E_{b\max}} = \frac{v E_{r\max}}{a A E_{b\max}}. \tag{10}$$

Wenn nun beim Stoß ein vollkommener Ausgleich der Energien stattfindet, so verteilt sich die Energie des gesamten, während der Berührung bestehenden Systems ($E_{b\,\min} + \Delta E$) auf die beiden Körper, ohne Rücksicht auf den ursprünglichen Energiezustand des einzelnen im Verhältnis $\varkappa$ der Schwingungskapazitäten. Also ist:

$$\frac{E_{r\,\max}}{E_{b\,\max}} = \varkappa .$$

Daraus folgt nach Gleichung (10):

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{v\varkappa}{aA} = \frac{v\varkappa}{A} \text{ const.} \tag{10a}$$

$$\text{const. (10a)} = \frac{1}{a} .$$

Führen wir statt der Weglänge den Gasdruck D ein, so ist:

$$A = \frac{R}{D} ,$$

wo R eine Konstante bedeutet.

Daraus folgt:

$$\frac{S_r}{S_b} = \frac{v D \varkappa}{R a} = v D \varkappa \text{ const.} \tag{10b}$$

$$\text{const. (10b)} = \frac{1}{aR} .$$

oder, wenn wir zwei Verhältnisse vergleichen, analog Gleichung (9):

$$\frac{W_{r_1} : W_{b_1}}{W_{r_2} : W_{b_2}} = \frac{S_{r_1} : S_{b_1}}{S_{r_2} : S_{b_2}} = \frac{v_1 D_1 \varkappa_1}{v_2 D_2 \varkappa_2} . \tag{11}$$

Diese Gleichungen sagen aus, daß sich das Verhältnis der Strahlungen in gerader Proportion mit der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, mit dem Gasdrucke und dem Verhältnis der Schwingungskapazitäten ändert. Sie sind gewonnen unter der Annahme vollständigen Energieausgleiches beim Stoße und der Annahme, daß die freie Zeit nur einen so kleinen Bruchteil der Leuchtzeit beträgt, daß wir die Ausstrahlung des bewegten Strahlers zwischen zwei Stößen als konstant annehmen dürfen. Verkehren wir eine dieser Annahmen (oder beide) in ihr Gegenteil, so erhalten wir die Gleichung (8), nach welcher das Verhältnis der Strahlungen bei allen Geschwindigkeiten und Drucken konstant bleiben muß. Die Werte, welche uns das Experiment liefert, müssen also zwischen den aus diesen extremen Annahmen gewonnenen Grenzwerten

liegen; das Verhältnis der Strahlungen darf sich also, wenn wir die Kapazitäten vorläufig als konstant annehmen, nicht stärker ändern als Geschwindigkeit und Druck; oder das Doppelverhältnis der Strahlungen oder der Schwärzungen darf nicht mehr von Eins verschieden sein als das Verhältnis der Geschwindigkeiten und Drucke. So erhalten wir als allgemeinen Ausdruck unserer Folgerungen:

$$(12) \qquad \left(1 - \frac{W_{r_1} : W_{b_1}}{W_{r_2} : W_{b_2}}\right)^2 \gtrless \left(1 - \frac{v_1 D_1 x_1}{v_2 D_2 x_2}\right)^2 .$$

Es muß ferner gefordert werden, daß die experimentell gefundenen Werte sich dem oberen Grenzwerte [Gleichung (12)] nähern, wenn wir T_A verkürzen. Der Unterschied der beiden Seiten der Ungleichung muß also kleiner werden, wenn wir den gleichen Schritt in der Veränderung von Geschwindigkeit und Gasdruck bei höheren Werten dieser beiden Argumente machen. Die Veränderung des Ausgleichsvorganges beim Stoße können wir dagegen experimentell nicht beeinflussen. Wenn aber die experimentell gefundenen Werte mit sinkendem T_A gegen einen Grenzwert konvergieren, der kleiner ist als Gleichung (12) fordert, so ist der Ausgleich unvollkommen.

Ergeben aber die experimentellen Tatsachen eine stärkere Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von den Bedingungen, als der einfachen Proportionalität entspricht, so würden die gemachten Voraussetzungen zur Erklärung nicht ausreichen.

Für eine qualitative Deutung der Vegardschen Versuche reichen nun die Gleichungen (11) und (12) offenbar aus; eine quantitative Prüfung aber ist deshalb ungenau, weil die Gleichungen einen Wert für die Geschwindigkeit der bewegten Teilchen enthalten, während in den Schwärzungskurven die unendlich vielen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen wirksam geworden sind. Eine Umformung der Gleichung führt indessen zu dem gesuchten Resultat.

Aus Gleichung (10b) folgt:

$$S_b = \frac{R a}{v D x} S_r .$$

Wir teilen nun den Kanalstrahlenstrom i in z gleiche Teile $\Delta i_1, \Delta i_2 \ldots \Delta i_z$, deren jeder nur Teilchen einer einheitlichen Geschwindigkeit enthalten soll. Dann ist:

$$S_{b_1} v_1 x_1 = \frac{Ra}{D} S_{r_1}$$
$$S_{b_2} v_2 x_2 = \frac{Ra}{D} S_{r_2}$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$S_{b_z} v_z x_z = \frac{Ra}{D} S_{r_z}$$

$$S_{b_1} v_1 x_1 + S_{b_2} v_2 x_2 + \ldots S_{b_z} v_z x_z = \frac{Ra}{D} (S_{r_1} + S_{r_2} + \ldots S_{r_z}) .$$

Da wir die Werte $x_1, x_2 \ldots x_z$, die mittleren Kapazitätsverhältnisse der Teilströme, nicht gesondert voneinander bestimmen können, müssen wir sie durch einen mittleren Wert x des Gesamtstromes ersetzen:

$$S_{b_1} v_1 + S_{b_2} v_2 + \ldots S_{b_z} v_z = \frac{Ra}{Dx} (S_{r_1} + S_{r_2} + S_{r_z}) .$$

Die Summe $(S_{r_1} + S_{r_2} + \ldots S_{r_z})$ ist aber gleich der ruhenden Strahlung des Gesamtstromes; R, a sind von den Versuchsbedingungen unabhängig. Also ist:

$$S_{b_1} v_1 + S_{b_2} v_2 + \ldots S_{b_z} v_z = \frac{\text{const}}{Dx} S_r ,$$

(13a)
$$\frac{S_{b_1} v_1 + S_{b_2} v_2 + \ldots S_{b_z} v_z}{S_r} = \frac{\text{const}}{Dx} ,$$

oder

(13b)
$$\frac{W_{b_1} v_1 + W_{b_2} v_2 + \ldots W_{b_z} v_z}{W_r} = \frac{\text{const}}{Dx}$$

$$\text{const}\,(13) = Ra .$$

Die Verschiebung des spektralen Bildes eines Körpers, $\Delta\lambda/\lambda$, ist seiner Geschwindigkeit gegen den Beobachter proportional. Im Schwärzungsdiagramm entspricht also jedes Differential der Abszisse einem Teilstrome Δi von einheitlicher Geschwindigkeit; der zugehörige Abszissenwert, gerechnet vom Nullpunkte der Ablenkung, mißt die Geschwindigkeit dieses Teilstromes, die zugehörige Ordinate dessen bewegte Strahlung oder die dadurch erzeugte (nach dem Schwarzschildschen Gesetze) reduzierte Schwärzung. Multiplizieren wir also den Ordinaten- mit dem Abszissenwert, so erhalten wir den Wert für $W_{b_n} v_n$. Tragen wir diese Werte über den unveränderten Abszissen als Ordinaten auf, so erhalten wir eine neue Kurve, deren Punkte die Werte $W_{b_n} v_n$ für alle Teilströme geben, und deren Integration den Wert der Summe $(W_{b_1} v_1 + W_{b_2} v_2 + \ldots)$

gibt. Entspricht also Gleichung (13a, b) den Tatsachen, so muß die von der so reduzierten Kurve umschlossenen Fläche ($W'_{b\,\mathrm{red}}$) zur unreduzierten Fläche der ruhenden Strahlung in einem durch D und $\varkappa$ bedingten Verhältnisse stehen:

$$\frac{W'_{b\,\mathrm{red}}}{W_r} = \frac{\mathrm{const}}{D\varkappa}. \tag{13}$$

Würden wir bei dieser Reduktion als Einheit die Geschwindigkeit des *CGS*-Systems einführen, so scheiterte die praktische Durchführung an der Größe der erhaltenen Reduktionswerte. Wir setzen deshalb willkürlich eine Geschwindigkeit v_{norm} als Reduktionseinheit fest. Dann ist:

$$\frac{W_{b_1}\frac{v_1}{v_{\mathrm{norm}}} + W_{b_2}\frac{v_2}{v_{\mathrm{norm}}} + \ldots W_{b_z}\frac{v_z}{v_{\mathrm{norm}}}}{W_r} = \frac{\mathrm{const}}{D\varkappa v_{\mathrm{norm}}}$$

oder:

$$\frac{W_{b_1}v_1' + W_{b_2}v_2' + \ldots W_{b_z}v_z'}{W_r} = \frac{\mathrm{const}}{D\varkappa v_{\mathrm{norm}}},$$

wobei $v_1', v_2' \ldots v_z'$ die auf v_{norm} als Einheit bezogenen Geschwindigkeiten bezeichnen. Legen wir v_{norm} für alle Vergleiche fest, so dürfen wir auch schreiben:

$$\frac{W_{b\,\mathrm{red}}}{W_r} = \frac{\mathrm{const}}{D\varkappa} \tag{14}$$

$$\mathrm{const}\,(14) = \frac{Ra}{v_{\mathrm{norm}}}.$$

Wir bilden jetzt wieder das Doppelverhältnis aus zwei Diagrammen [vgl. Gleichung (11)] und erhalten:

$$\frac{W_{r_1} : W_{b_1\,\mathrm{red}}}{W_{r_2} : W_{b_2\,\mathrm{red}}} = \frac{D_1\varkappa_1}{D_2\varkappa_2}. \tag{15}$$

Nehmen wir an, daß die Schwingungskapazität der Strahler von den Bedingungen im Beobachtungsraume (d. i. vor allem vom Gasdrucke) unabhängig ist und halten wir für die beiden zu vergleichenden Messungen die Bedingungen im Entladungsraume (und damit alle vom Drucke unabhängigen Eigenschaften der Strahler) konstant, so ist:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2$$

$$\frac{W_{r_1} : W_{b_1\,\mathrm{red}}}{W_{r_2} : W_{b_2\,\mathrm{red}}} = \frac{D_1}{D_2}. \tag{16a}$$

Diese Gleichung ist abgeleitet unter der Voraussetzung vollkommenen Ausgleiches und langer Leuchtzeit. Sind diese Voraussetzungen nur unvollkommen erfüllt, so muß sich das Verhältnis der reduzierten Schwärzungen weniger ändern als der Gasdruck. Wir erhalten also analog zu Gleichung (12) als allgemeinste Folgerung:

$$\left(1 - \frac{W_{r_1} : W_{b_1\,\mathrm{red}}}{W_{r_2} : W_{b_2\,\mathrm{red}}}\right)^2 \gtrless \left(1 - \frac{D_1}{D_2}\right)^2. \tag{16}$$

Damit besitzen wir Gleichungen, welche wir an dem Vegard-schen Material prüfen können.

Die Ausführung der Reduktion geschieht nach einer einfachen graphischen Methode. Die Kurve $m\,p_1\,p_n\,p_2$ in Fig. 8 sei die nach dem Schwarzschildschen Gesetze berechnete

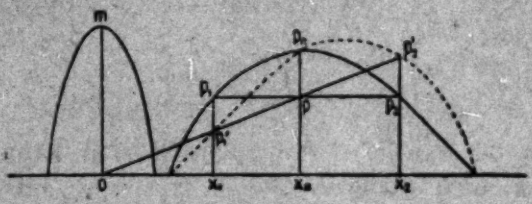


Fig. 8.

Schwärzungskurve eines in der Strahlenrichtung aufgenommenen Photogrammes. Der Abszissenpunkt o, der Punkt der maximalen Schwärzung der ruhenden Strahlung, gilt als der Nullpunkt der Geschwindigkeit. Dann verhalten sich die vom Punkte o gemessenen Abszissen $o x_1$, $o x_n$, $o x_2$ oder $\bar{x}_1$, $\bar{x}_n$, $\bar{x}_2$ der Punkte p_1, p_n, p_2 wie die Geschwindigkeiten, die Ordinaten $p_1 x_1$, $p_n x_n$, $p_2 x_2$ oder y_1, y_n, y_2 wie die bewegten Strahlungen der zugehörigen Teilströme. Die $\bar{x}_n$ entsprechende Geschwindigkeit wird als Reduktionseinheit v_{norm} festgesetzt. Die Ordinate dieses Punktes wird also nicht reduziert. Wir fällen jetzt von den beiden Punkten p_1 und p_2 Senkrechte auf $p_n x_n$, welche diese im Punkte p treffen, und legen eine Gerade durch o und p. p_1' und p_2' seien die Schnittpunkte dieser Geraden mit $p_1 x_1$ und $p_2 x_2$; dann ist:

$$p x_n = p_2 x_2 = y_2$$

$$p_2' x_2 = y_2'$$

und wegen der Ähnlichkeit der Dreiecke $o\,p\,x_n$ und $o\,p_2'\,x_2$:

$$y_2' : y_2 = p_2' x_2 : p x_n = \bar{x}_2 : \bar{x}_n = v_2 : v_{\text{norm}},$$

$$y_2' = y_2 \frac{v_2}{v_{\text{norm}}} = y_2 v_2'.$$

Die Ordinate y_2' des Punktes p_2 ist also das Maß für das Produkt $W_2 v_2'$ desjenigen Teilstromes, dessen Geschwindigkeit durch $\bar{x}_2$ bestimmt ist. Ein Gleiches gilt für den Punkt p_1' und dessen Ordinate. p_1', p_n und p_2' sind Punkte der reduzierten Kurve. Durch Ausmessen der Fläche, welche von der reduzierten Kurve und der X-Achse eingeschlossen wird, wird der Wert für W_{red}, durch Ausmessen der Fläche, welche von der unreduzierten Kurve der ruhenden Strahlung und der x-Achse eingeschlossen wird, der Wert für W_r gefunden.

Ich habe diese Reduktion an den in Fig. 2 wiedergegebenen Vegardschen Kurven vorgenommen, und zwar zweimal zu recht weit auseinanderliegenden Zeiten, im Jahre 1913 an dem Original und im Jahre 1916 an einer photographischen Vergrößerung. Die Flächen wurden im ersten Falle ausgemessen, im zweiten in mehreren Exemplaren ausgeschnitten und gewogen. Bei dem zweiten Verfahren zeigte sich, daß das Gewicht der Ausschnitte im Laufe der Zeit ein wenig abnahm, offenbar eine Folge der fortschreitenden Austrocknung. Indessen ist dieser Fehler nicht nur an sich gering (in 8 Monaten ca. 1,8 Proz.), sondern er kommt auch für unsere Untersuchung deshalb nicht in Betracht weil die Wägungen im Laufe weniger Wochen ausgeführt wurden. Um mögliche kleine Unregelmäßigkeiten des Papiers und kleine Ungenauigkeiten beim Ausschneiden auszugleichen, wurden mehrere Blatt ausgewogen, und zwar für die unreduzierten Kurven je 5, für die reduzierten je 6 Blatt. Die zweite Methode dürfte also Anspruch auf große Genauigkeit haben. Indessen ist die Übereinstimmung mit den älteren an den unvergrößerten Vegardschen Kurven durchgeführten Messungen recht gut bis auf einen Fehler von 23 Proz. in der dritten Kurve von H_α, der offenbar auf einem Fehler der ersten Messung beruht. Ich habe deshalb eine in anderer Weise an den Vegardschen Kurven durchgeführte Messungsreihe (Kap. XVI) nicht mehr an der Vergrößerung wiederholt. Bei einer anderen Gelegenheit, bei welcher es auf erhebliche Genauigkeit ankommt, komme ich auf die Frage der Fehlergrenze der

Auswägungen nochmals zurück und ich bin deshalb hier so ausführlich darauf eingegangen.

In Fig. 4, die nach der photographischen Vergrößerung angefertigt ist, stellen die punktierten Linien die reduzierten, die vollen Linien die unreduzierten Kurven dar. Um die Genauigkeit zu erhöhen, bin ich auf die von Vegard in die

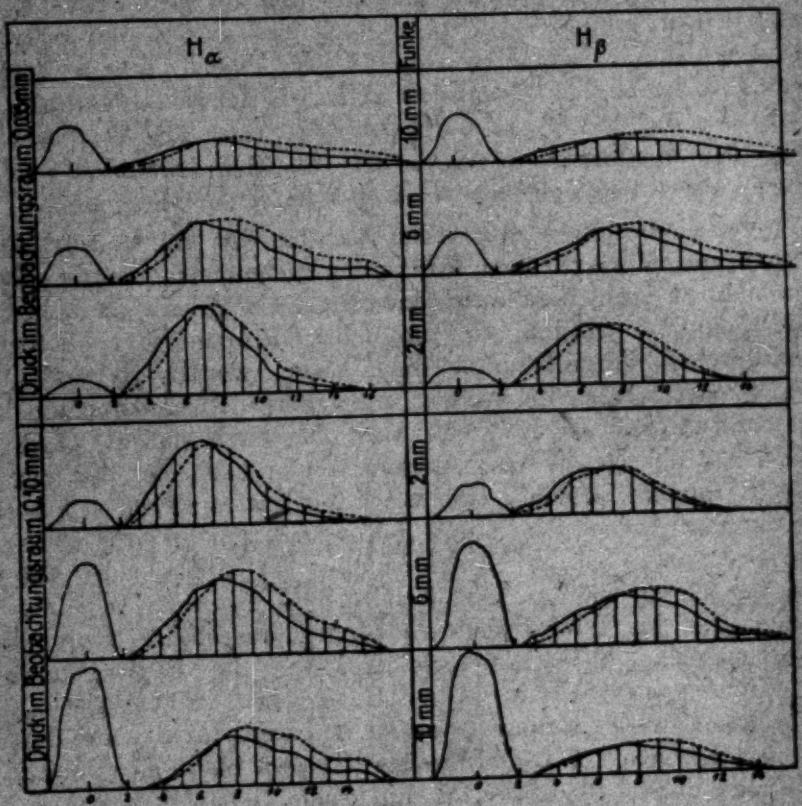


Fig. 4.

Kurve eingezeichneten Messungswerte zurückgegangen, ein Umstand, der aber nicht von wesentlicher Bedeutung ist. Als v_{norm} wurde die der siebenten Vegardschen Abszisse entsprechende Geschwindigkeit angenommen.

In Tabb. I und II sind die Gewichte der Ausschnitte in Milligramm angegeben, Messungen, welche uns noch an anderer Stelle als Unterlage dienen werden. Die Messungen folgen einander in den Tabellen in der Reihenfolge der

ansteigenden Spannungen und der ansteigenden Drucke. Die Zahlen in Spalte III geben die Reihenfolge der Kurven in Vegards Diagramm, die Zahlen in Spalte II geben die Länge einer dem Rohre parallel geschalteten Funkenstrecke, welche als Maß der Spannung dient.

Tabelle I.

Flächen des Diagramms der unreduzierten Kurven (durch Auswiegen von 5 Blatt festgestellt).

Gasdruck	Funkenlänge	Reihenfolge bei Vegard	H_α			H_β		
			S_r	S_b	S_r+S_b	S_r	S_b	S_r+S_b
0,015 mm Hg	2	III	22,3	224,8	247,1	25,5	176,3	201,8
	6	II	46,0	195,8	241,8	49,8	153,0	202,8
	10	I	56,0	105,0	161,0	60,0	82,0	142,0
0,10 mm Hg	2	IV	36,1	224,0	260,1	40,0	133,8	173,8
	6	V	118,1	249,0	367,1	139,2	173,8	313,0
	10	VI	165,8	161,8	327,6	175,3	105,0	280,3

Tabelle II.

Flächen des Diagramms der reduzierten Kurven (durch Auswiegen von 6 Blatt festgestellt).

Gasdruck	Funkenlänge	Reihenfolge bei Vegard	H_α			H_β		
			S_r	S_b	S_r+S_b	S_r	S_b	S_r+S_b
0,035 mm Hg	2	III	36,4	392,0	428,4	40,2	292,0	332,2
	6	II	76,3	386,8	463,1	82,1	303,5	385,6
	10	I	93,4	253,0	346,4	98,1	198,5	296,6
0,10 mm Hg	2	IV	59,3	380,8	440,1	64,2	210,2	274,4
	6	V	192,0	464,0	656,0	220,0	314,3	534,3
	10	VI	259,0	331,0	590,0	272,3	188,2	460,5

Aus diesen Messungen sind Tabb. III und IV berechnet. Die ruhende Intensität ist bei der Darstellung des Strahlungsverhältnisses gleich Eins gesetzt.

Die beiden Drucke verhalten sich bei Vegards Messungen wie 1 : 2,86.

Tabelle III.

Effekte der unreduzierten Kurven aus Tab. I berechnet.
Strahlungsverhältnis, Druckeffekt, Farbeneffekt, Farbenverschiebungseffekt und die zugehörigen Spannungseffekte.

Gasdruck	Funkenlänge	Reihenfolge bei Vegard	Strahlungsverhältnis H_α		Strahlungsverhältnis H_β		Farbeneffekt $H_\alpha : H_\beta$	
			$\frac{S_r}{S_b}$	Spannungseffekt	$\frac{S_r}{S_b}$	Spannungseffekt	$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta$	Spannungseffekt
$D_1 =$ 0,035 mm Hg	2	III	1 : 10,08	1	1 : 6,91	1	1 : 1,45	1
	6	II	1 : 4,02	2,34	1 : 3,75	2,24	1 : 1,39	1,04
	10	I	1 : 1,87	5,33	1 : 1,37	5,09	1 : 1,38	1,05
$D_2 =$ 0,10 mm Hg	2	IV	1 : 6,21	1	1 : 3,345	1	1 : 1,85	1
	6	V	1 : 2,11	2,95	1 : 1,25	2,69	1 : 1,69	1,10
	10	VI	1 : 0,97	6,36	1 : 0,60	5,60	1 : 1,63	1,14

Verhältnis der Gasdrucke			Druckeffekt				Farbenverschiebungseffekt des Druckes	
		—	$\left(\frac{S_r}{S_b}\right) : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_1} : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_2}$	Spannungseffekt	$\left(\frac{S_r}{S_b}\right) : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_1} : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_2}$	Spannungseffekt	$\left(\frac{S_{r\alpha} : S_{b\alpha}}{S_{r\beta} : S_{b\beta}}\right) : \left(\frac{S_{r\alpha} : S_{b\alpha}}{S_{r\beta} : S_{b\beta}}\right)_{D_1} : \left(\frac{S_{r\alpha} : S_{b\alpha}}{S_{r\beta} : S_{b\beta}}\right)_{D_2}$	Spannungseffekt
$D_1 : D_2 =$ 1 : 2,86	2	III/IV	1 : 1,61	1	1 : 2,06	1	1 : 0,78	1
	6	II/V	1 : 2,03	0,80	1 : 2,47	0,83	1 : 0,82	0,95
	10	I/VI	1 : 1,96	0,83	1 : 2,26	0,91	1 : 0,85	0,92

Tabelle IV.

Effekte der reduzierten Kurven aus Tab. II berechnet.
Strahlungsverhältnis, Druckeffekt, Farbeneffekt, Farbenverschiebungseffekt und die zugehörigen Spannungseffekte.

Gasdruck	Funkenlänge	Reihenfolge bei Vegard	Strahlungsverhältnis H_α		Strahlungsverhältnis H_β		Farbeneffekt $H_\alpha : H_\beta$	
			$\frac{S_r}{S_b}$	Spannungseffekt	$\frac{S_r}{S_b}$	Spannungseffekt	$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta$	Spannungseffekt
$D_1 =$ 0,035 mm Hg	2	III	1 : 10,7	1	1 : 7,27	1	1 : 1,47	1
	6	II	1 : 5,08	2,12	1 : 3,66	1,96	1 : 1,37	1,06
	10	I	1 : 2,70	3,99	1 : 2,02	3,60	1 : 1,34	1,10
$D_2 =$ 0,1 mm Hg	2	IV	1 : 6,42	1	1 : 3,27	1	1 : 1,95	1
	6	V	1 : 2,42	2,65	1 : 1,43	2,30	1 : 1,69	1,16
	10	VI	1 : 1,28	5,02	1 : 0,69	4,74	1 : 1,85	1,06
Verhältnis der Gasdrucke			Druckeffekt $\left(\frac{S_r}{S_b}\right) : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_1 : D_2}$	Spannungseffekt	Druckeffekt $\left(\frac{S_r}{S_b}\right) : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_{D_1 : D_2}$	Spannungseffekt	Farbenverschiebungseffekt des Druckes $\left(\frac{S_{r\alpha} : S_{b\alpha}}{S_{r\beta} : S_{b\beta}}\right) : \left(\frac{S_{r\alpha} : S_{b\alpha}}{S_{r\beta} : S_{b\beta}}\right)_{D_1 : D_2}$	Spannungseffekt
$D_1 : D_2 = 1 : 2{,}86$	2	III/IV	1 : 1,68	1	1 : 2,21	1	1 : 0,75	1
	6	II/V	1 : 2,10	0,80	1 : 2,59	0,85	1 : 0,82	0,93
	10	I/VI	1 : 2,12	0,80	1 : 2,92	0,76	1 : 0,74	1,04

Aus den Tabellen erhält man als Druckeffekt das Doppelverhältnis:

für $H_\alpha \ldots \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_{D_1} : \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_{D_2} = 1 : 1{,}68$ für 2 mm Funkenstrecke

" " $= 1 : 2{,}10$ " 6 mm "

" " $= 1 : 2{,}12$ " 10 mm "

für $H_\beta \ldots$ " " $= 1 : 2{,}21$ " 2 mm "

" " $= 1 : 2{,}59$ " 6 mm "

" " $= 1 : 2{,}92$ " 10 mm "

Die Bedingung der Gleichung (16) ist also erfüllt: Das Verhältnis der Strahlungen ändert sich in dem gleichen Sinne wie der Gasdruck, bleibt aber hinter den Veränderungen des Druckes zurück, bis auf das Verhältnis für H_β bei 10 mm Funkenstrecke, welches das Verhältnis der Gasdrucke erreicht. Der Unterschied der Werte für H_α und H_β kommt auf Rechnung der Farbeneffekte.

Die Vegardschen Untersuchungen erfüllen also die Bedingungen unserer Theorie, wenn wir annehmen, daß die Lichtenergie des bewegten Wasserstoffteilchens zwischen zwei Stößen um einen nicht sehr erheblichen Bruchteil sinkt.

Dieser Bruchteil muß abnehmen, wenn die freie Zeit abnimmt, d. h. die Geschwindigkeit der Teilchen ansteigt. Er muß also bei höheren Spannungen kleiner sein, weil dann die höheren Geschwindigkeiten im Strahle stärker vertreten sind. Infolgedessen muß sich das Doppelverhältnis der Strahlungen dem Verhältnis der Drucke mit wachsender Spannung annähern. Diese Bedingung ist ebenfalls erfüllt; besonders auffallend ist die Annäherung zwischen der ersten und zweiten Spannungsstufe.

Wäre der Schwingungsausgleich unvollkommen, so müßte ebenfalls das Doppelverhältnis der reduzierten Kurve hinter der Veränderung der Drucke zurückbleiben. Ein unvollkommener Schwingungsausgleich müßte sich aber noch mit den Versuchsbedingungen ändern; er müßte mit wachsender Berührungszeit vollkommener werden und deshalb mit wachsender Geschwindigkeit abnehmen. Das Doppelverhältnis müßte also mit der Zunahme der höheren Geschwindigkeiten, d. i. mit wachsender Spannung, abnehmen, d. h. sich dem Werte

Eins nähern. Da es zunimmt, d. h. sich dem Verhältnis der Drucke nähert, so muß ein von den Veränderungen des Schwingungsausgleiches herrührender Effekt zum mindesten durch den von der Ausstrahlung herrührenden Effekt verdeckt werden. Wie wir bei späterer Gelegenheit sehen werden, deutet aber alles auf einen annähernd vollkommenen, von den Versuchsbedingungen unabhängigen Schwingungsausgleich.

XI. Der Spannungseffekt.

Vergleichen wir jetzt die reduzierten Strahlungsverhältnisse bei gleichbleibendem Gasdrucke, so sehen wir eine sehr starke Abhängigkeit von der Spannung. Die Beziehung ist:

für H_α, D_1:	$\left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_{2\,\mathrm{mm}}$:	$\left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_{6\,\mathrm{mm}}$:	$\left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_{10\,\mathrm{mm}}$	= 1 : 2,12 : 3,99
für H_α, D_2:	„	„	„	= 1 : 2,65 : 5,02
		Mittel H_α		= 1 : 2,39 : 4,51
für H_β, D_1:	„	„	„	= 1 : 1,96 : 3,60
für H_β, D_2:	„	„	„	= 1 : 2,30 : 4,74
		Mittel H_β		= 1 : 2,13 : 3,67
		Mittel H_α, H_β		= 1 : 2,26 : 4,34

Die Indizes bezeichnen die Länge der Funkenstrecke, welche als Maß der Spannung dient. Diese Unterschiede der unter verschiedenen Entladungsbedingungen beobachteten Strahlungsverhältnisse können nicht aus der verschiedenen Geschwindigkeit der Strahler erklärt werden; denn wir haben die Geschwindigkeit durch die Reduktion bereits mit der höchsten Wirkung, welche unsere Theorie gestattet, in Rechnung gesetzt, also bleibt uns zur Erklärung des Spannungseffektes nur noch das Kapazitätsverhältnis. Aus Gleichung (14) folgt:

$$(17) \qquad \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_1 : \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_2 : \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_3 = D_1 \varkappa_1 : D_2 \varkappa_2 : D_3 \varkappa_3 .$$

Halten wir also den Druck konstant, so erhalten wir als Gleichung des Spannungseffektes:

$$(17a) \qquad \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_1 : \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_2 : \left(\frac{W_r}{W_{b\,\mathrm{red}}}\right)_3 = \varkappa_1 : \varkappa_2 : \varkappa_3$$

$$\text{für } D_1 = D_2 = D_3$$

oder für unseren Fall:

$$(\varkappa)_{2\,\mathrm{mm}} : (\varkappa)_{6\,\mathrm{mm}} : (\varkappa)_{10\,\mathrm{mm}} = 1 : 2{,}3 : 4{,}3 .$$

Diese Gleichung sagt aus, daß das Kapazitätsverhältnis mit wachsender Entladungsspannung ansteigt.

Die Kapazität der *ruhenden* Strahler kann aber nicht veränderlich sein; denn die Eigenschaften der Moleküle des Gases im Beobachtungsraume können nicht von den Vorgängen im Entladungsraume abhängen. Also muß sich die Kapazität der *bewegten* Strahler mit der Entladungsspannung ändern. Wir postulieren damit eine Abhängigkeit einer Eigenschaft der bewegten Teilchen im Beobachtungsraume von der Vorgeschichte dieser Teilchen, und zwar (da wir annehmen werden, daß wir beliebig viele Schritte der Spannungsänderung mit gleichem Erfolge machen können) eine stetig veränderliche Eigenschaft. Es gibt zwei Möglichkeiten, eine solche Abhängigkeit zu erklären. Entweder die individuellen Teilchen haben selbst eine stetig veränderliche Eigenschaft. Wir kennen aber überhaupt nur eine einzige stetig veränderliche Eigenschaft der Teilchen: den Schwingungszustand, und gerade diese Eigenschaft hängt ausschließlich von den Vorgängen im Beobachtungsraume, den Zusammenstößen, ab. Alle anderen Eigenschaften ändern sich sprungweise. Die zweite Annahme ist, daß der Strahl aus zwei (oder mehreren) Anteilen von verschiedenen Eigenschaften gemischt ist, deren Mischungsverhältnis stetig veränderlich ist. Eine solche Mischung ist durch die magnetische und elektrostatische Beeinflussung des Strahles nachgewiesen. In Betracht kommen vor allem Unterschiede der Ladung (Ionen und neutrale Teilchen) und der Masse (Atome und Moleküle). Die Unterschiede der Ladungen haben aber nach Vegard keinen Einfluß auf die Effekte (ich komme darauf noch ausführlich zurück). Also bleiben uns zur Erklärung nur die Unterschiede der Masse, d. i. der Unterschied zwischen Atomen und Moleküle. Mit ändernder Entladungsspannung muß sich also das Mischungsverhältnis zwischen Atomen und Molekülen im Kanalstrahl ändern.

Es ist möglich, festzustellen, welcher Anteil mit der Entladungsspannung steigt und fällt, und welches Teilchen die größere Schwingungskapazität hat. Nach Gleichung (7) kann

nämlich das Verhältnis der Strahlungen nicht kleiner sein als das Verhältnis der Schwingungskapazitäten, da $(1 - \alpha^{A/v})$ nicht größer als Eins werden kann.

$$\frac{S_r}{S_b} \geqq \frac{\varkappa_r}{\varkappa_b} . \tag{18}$$

Wäre aber $\varkappa_r = \varkappa_b$, so könnte das Verhältnis nicht kleiner als Eins sein:

$$\frac{S_r}{S_b} \geqq 1 .$$

Diese Beziehung gilt natürlich erst recht, wenn $\varkappa_r > \varkappa_b$ ist. Nun ist aber, wie aus Tab. III hervorgeht, das Verhältnis S_r/S_b fast immer kleiner als Eins. Also muß unter den bewegten Strahlern ein Anteil vorhanden sein, welcher eine größere Schwingungskapazität besitzt als die ruhenden Strahler. Wir haben eine Mischung von Atomen und Molekülen angenommen. Also muß der Anteil, welcher den bewegten Strahlern allein eigentümlich ist, eine *größere* Schwingungskapazität besitzen als der andere in beiden Arten von Strahlern vorhandene Anteil. Das sind aber die Atome.

Wir kommen so zu dem Schlusse, daß die Atome eine größere Schwingungskapazität besitzen als die Moleküle und daß der Anteil der Atome im Strahl mit wachsender Entladungsspannung abnimmt.

Es ist möglich, aus den Versuchen eine untere Grenze für das Verhältnis der Schwingungskapazitäten von Atomen und Molekülen abzuleiten. Wir haben festgestellt, daß das Verhältnis der Strahlungen nicht kleiner sein kann als das Verhältnis der Kapazitäten.

$$\frac{S_r}{S_b} \geqq \frac{\varkappa_r}{\varkappa_b} .$$

Der größte aus Vegards Versuchen bekannte Wert des Verhältnisses ist aber 1 : 10; also ist:

$$\frac{1}{10} \geqq \frac{\varkappa_r}{\varkappa_b}$$

$$\varkappa_b \geqq 10\,\varkappa_r .$$

Da aber die bewegten Strahler immer einen Anteil von Molekülen enthalten, der ihre Kapazität herabdrückt, so ist:

$$\varkappa_{atom} > \varkappa_b .$$

Ferner ist die Kapazität der ruhenden Strahler identisch mit der Kapazität der Moleküle, also

$$\varkappa_{mol} = \varkappa_r ,$$

also ist:

$$\varkappa_{atom} > 10\,\varkappa_{mol} .$$

Die Schwingungskapazität der Atome des Wasserstoffs ist mehr als zehnmal so groß als jene der Moleküle.

Um den wechselnden Anteil der Atome und Moleküle am Strahl zu erklären, wollen wir uns erinnern, daß Vegard seinen elektrischen Strom einem Induktorium entnimmt. Die bewegten Strahler beginnen ihre Bahn als geladene Teilchen in dem Raume vor der Kathode, indem sie unter der Einwirkung des elektrischen Feldes gegen die Kathode fallen. Wechselt nun die elektrische Spannung die Richtung, so wird ein Teil der aus entfernteren Orten stammenden Teilchen in seiner Bewegung vor der Erreichung des Kanals durch das Gegenfeld aufgehalten und zurückgetrieben. Die Moleküle erlangen wegen ihrer größeren Masse eine geringere Geschwindigkeit, brauchen also mehr Zeit, um von ihrem Ursprungsorte bis zum Kanal zu fallen, als Atome, welche von den gleichen Orten ausgehen. Ist also der Richtungswechsel der Spannung sehr rasch, so ist die Wahrscheinlichkeit, den Kanal zu passieren, für die Moleküle geringer als für die Atome; sie nimmt aber zu, wenn die treibende Kraft wächst oder die Periode der Stromschwankungen verlängert wird. Beides geschieht, wenn die Funkenstrecke des Induktoriums vergrößert wird.

Die größere Schwingungskapazität der Atome muß überraschen, wenn wir an die Analogie der Wärmekapazität denken. Die Schwingungen, welche wir beobachten, sind Atomen und Molekülen gemeinsam. Es sind also wohl in beiden Fällen Schwingungen im Atom, welches das eine Mal isoliert, das andere Mal im Molekularverband gebunden ist. Es sind also in dem einen Falle ein, in dem anderen Falle zwei schwingende Körper vorhanden; das Molekül sollte also die doppelte Schwingungskapazität des Atoms haben. Aber wir dürfen uns vorstellen, daß die Schwingungen dieser beiden Strahler durch die enge Kopplung im Molekularverbande gedämpft sind, so daß also ein im Molekül gebundenes Atom weit weniger Schwingungsenergie aufnehmen kann als ein isoliertes und daher un-

gedämpftes Atom. Es ist aber möglich, daß das Molekül außer den Schwingungen, die dem Atom angehören, auch noch Eigenschwingungen besitzt, z. B. Schwingungen, die von den beiden Atomen gegeneinander ausgeführt werden. Diese Schwingungen, die wir nicht beobachtet haben, können an anderer Stelle des Spektrums liegen oder können auch rein elastischer, nicht-elektrischer Natur sein. So ist es möglich, daß das Verhältnis der Kapazitäten für die Summe aller Schwingungsenergien ein anderes ist als für die Energien der beobachteten Linien des Serienspektrums.

Wir kommen auf die Frage der Kapazitäten bei Besprechung der Vegardschen Energiemessungen zurück.

Den *Geschwindigkeitseffekt* können wir aus Vegards Versuchen nicht rein darstellen. Wir haben ihn durch unsere Reduktion mit einem Werte von dem Spannungseffekte in Abzug gebracht, der dem theoretischen Grenzwerte entspricht, also den reellen Wert übersteigt. Der Spannungseffekt der unreduzierten Kurve muß deshalb größer sein als jener der reduzierten, und die Differenz gibt uns wenigstens einen Anhalt für die Beurteilung des Geschwindigkeitseffektes. Die Strahlungsverhältnisse verhalten sich für die drei Spannungen wie

		unreduzierte Kurve	reduzierte Kurve	Differenz
H_α	D_1	1 : 2,34 : 5,33	1 : 2,12 : 3,99	0 ; 0,22 ; 1,34
	D_2	1 : 2,95 : 6,36	1 : 2,65 : 5,02	0 ; 0,30 ; 1,34
H_β	D_1	1 : 2,24 : 5,09	1 : 1,96 : 3,60	0 ; 0,28 ; 1,49
	D_2	1 : 2,69 : 5,60	1 : 2,30 : 4,74	0 ; 0,39 ; 0,86
Mittel	H_α	1 : 2,65 : 5,85	1 : 2,39 : 4,51	0 ; 0,26 ; 1,34
„	H_β	1 : 2,47 : 5,35	1 : 2,13 : 3,67	0 ; 0,34 ; 1,68
„	H_α, H_β	1 : 2,56 : 5,50	1 : 2,26 : 4,34	0 ; 0,30 ; 1,16

Addieren wir zu den Differenzen die Zahl 1, so erhalten wir ein Verhältnis, das ungefähr die Größenordnung des Geschwindigkeitseffektes haben dürfte, also im Mittel 1 : 1,30 : 2,16.

In der Möglichkeit, den Geschwindigkeitseffekt vom Spannungseffekt zu trennen, also einen reinen Spannungseffekt darzustellen, sehe ich den wesentlichen Vorteil der in unsere Überlegungen eingeführten Reduktion. An anderer Stelle werde ich zeigen, daß der Spannungseffekt bei denjenigen Gasen in der Größenordnung des zu erwartenden Geschwindigkeitseffektes bleibt, bei denen die magnetische

Ablenkung eine Zusammensetzung des Strahles aus Atomen und Molekülen nicht ergeben hat (Sauerstoff).

Endlich bleibt noch ein *Druck-Spannungseffekt* übrig, dessen zahlenmäßiger Ausdruck nach den Tabellen ist

für die reduzierten Kurven
für H_α . . . 1 : 0,80 : 0,80 für H_β . . . 1 : 0,85 : 0,76
für die unreduzierten Kurven
für H_α . . . 1 : 0,80 : 0,83 für H_β . . . 1 : 0,83 : 0,91

Der Effekt ist nicht groß aber systematisch und dürfte wohl die Fehlergrenze der Versuche überschreiten. Im Gegensatze zum Spannungseffekt aber gleich dem Druckeffekt wird er durch die Reduktion größer. Er bedeutet, daß der Spannungseffekt mit steigendem Drucke, der Druckeffekt mit steigender Spannung größer wird. Da die rascher bewegten Teilchen einen größeren Druckeffekt haben (denn sie strahlen in der freien Zeit einen kleineren Bruchteil ihrer Schwingungsenergie aus, kommen also dem Grenzfall (p. 48) näher), so muß der Druckeffekt mit steigender Geschwindigkeit größer werden. Ebenso muß der Geschwindigkeitseffekt mit dem Drucke steigen, weil er sich mit der Verkürzung der freien Wege dem Grenzfall nähert. Die Reduktion endlich vergrößert den Effekt weil sie den Einfluß der Teilchen höherer Geschwindigkeit und deshalb höheren Effektes vergrößert. Der Druck-Spannungseffekt ist also als Druck-Geschwindigkeitseffekt erklärt. Es ist aber auch ein echter, d. h. aus dem veränderlichen Kapazitätsverhältnis stammender Druck-Spannungseffekt möglich, da Atome und Moleküle selektiv absorbiert werden und deshalb ihr Mischungsverhältnis mit dem Drucke ändern. Dieser Effekt dürfte aber bei der unter den Versuchsbedingungen verhältnismäßig geringen Absorption nur schwer festzustellen sein.

XII. Die Effekte der Farbe.

Die Effekte der Farbe sind bereits durch den Augenschein aus den Diagrammen festzustellen. Man erkennt, daß die bewegte Strahlung in den Feldern der rechten Seite in allen Fällen schwächer ist als in den Feldern der linken Seite, und daß der Unterschied in den unteren drei Feldern größer ist als in den oberen. Die Zahlenwerte siehe Tab. III. Man unterscheidet danach zwei Effekte der Farbe.

Der einfache Farbeneffekt sagt aus, daß die bewegte Strahlung reicher an Strahlen der Linie H_α, ärmer an Strahlen der Linie H_β ist als die ruhende.

$$\text{(19a)} \qquad \begin{cases} \dfrac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} < \dfrac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}, \\ \dfrac{S_{r_\alpha}}{S_{r_\beta}} < \dfrac{S_{b_\alpha}}{S_{b_\beta}}, \end{cases}$$

$$\text{(19)} \qquad \frac{S_{r_\alpha}}{S_{r_\beta}} : \frac{S_{b_\alpha}}{S_{b_\beta}} < 1 .$$

Die bewegte Strahlung ist „röter" als die ruhende.

Der Farbenverschiebungseffekt des Druckes sagt aus, daß dieser Unterschied größer wird, wenn der Druck steigt.

$$\text{(20)} \qquad 1 > \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_1} > \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_2 > D_1},$$

$$\text{(20a)} \qquad 1 > \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{r_\beta}} : \frac{S_{b_\alpha}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_1} > \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{r_\beta}} : \frac{S_{b_\alpha}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_2 > D_1}.$$

Die bewegte Strahlung wird „noch röter", wenn der Druck steigt.

Als dritten Effekt könnten wir den Farbenverschiebungseffekt der Spannung in das Schema einfügen. Dieser Effekt hat den Wert Null.

Aus unseren theoretischen Voraussetzungen haben wir geschlossen, daß das Leuchten des ruhenden Strahlers im Gesichtsfelde alle Stufen durchläuft zwischen dem hellsten Leuchten nach der Entzündung und dem vollkommenen Erlöschen, daß dagegen der bewegte Strahler, ehe er erloschen ist, durch den neuen Stoß in den Zustand hellsten Leuchtens zurückversetzt wird. Der Energierest, der beim Wiederentzünden noch vorhanden ist, wird zwar nicht ausgelöscht, aber er schwingt nicht in dem bewegten Strahler allein weiter, sondern teilt sich einem neuen ruhenden Strahler mit nach demselben Verhältnis $\varkappa$, in welchem sich auch die neu erzeugte Energie verteilt. Er ist also beiden Strahlern eigen, während der entsprechende Energiebetrag des ruhenden Strahlers, den wir $E_{r\,\min}$ nennen können, in diesem verbleibt und ausschwingt. Der Rest $E_{b\,\min}$ vermag deshalb keinen Unterschied in der Farbe der Strahler zu begründen und wir können ihn in An-

näherung so ansehen, als ob er zu der durch den Stoß neu erzeugten Energie gehörte.

Wir beobachten also am ruhenden Strahler den ganzen Verlauf des Leuchtvorganges zwischen der Entzündung und dem Erlöschen, am bewegten Strahler nur den ersten Teil dieses Vorganges zwischen dem Entzünden und dem verminderten Leuchten unmittelbar vor dem Wiederentzünden. Wenn also der bewegte Strahler mehr rotes Licht ausstrahlt als der ruhende, so folgt daraus, daß der Teil der Ausstrahlung zwischen dem Zustande beim Wiederentzünden und dem Erlöschen, welcher nur dem ruhenden Strahler eigen ist, an roten Strahlen ärmer ist als der vorangehende zwischen Entzünden und Wiederentzünden, welcher beiden Strahlern eigen ist, oder daß ein Strahler, der sich frei im Raume bewegt, während der ersten Zeit seines Ableuchtens mehr rotes Licht ausstrahlt als während des ganzen Verlaufes seines Ableuchtens.

Erhöhen wir den Gasdruck, so verkürzen wir die freie Zeit des bewegten Strahlers, unterdrücken also einen Teil des Ableuchtens, den wir vorher beobachtet hatten. Wenn also der bewegte Strahler unter höherem Drucke mehr rotes Licht ausstrahlt als unter niederem, so folgt daraus, daß er während der ersten Zeit seines Ableuchtens mehr rotes Licht ausstrahlt als während des folgenden Bruchteils an Zeit, den wir durch die Erhöhung des Gasdruckes und die Verkürzung der freien Zeit unterdrücken.

Beide Beobachtungen führen also zu dem gleichen Schlusse, daß ein isolierter Strahler während seines Ableuchtens an roter Energie (Schwingungsenergie der Linie H_α) ärmer, an blauer Energie (Schwingungsenergie H_β) verhältnismäßig reicher wird. Das Leuchten des isolierten Strahlers klingt von Rot nach Blau oder von höheren nach niederen Wellenlängen ab; oder, anders ausgedrückt, die rote Energie wird schneller ausgegeben als die blaue.

Verändern wir die Spannung, so ändern wir das Verhältnis von Atomen und Molekülen im Kanalstrahl. Da die Farbe der Ausstrahlung sich durch die Änderung der Mischung nicht ändert, so müssen wir schließen, daß Atome und Moleküle die Schwingung der blauen und der roten Linie inner-

halb der Fehlergrenzen der Versuchsbedingungen im gleichen Verhältnis aufnehmen und abgeben.

Eine Behandlung der Frage mit Hilfe unserer Gleichungen vermag die gewonnene Erkenntnis nicht mehr wesentlich zu erweitern, sondern ihr nur eine schärfere Fassung zu geben. Nach Gleichung (6) ist:

$$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta = \frac{\varkappa_\alpha}{1-\alpha^{A/v}} : \frac{\varkappa_\beta}{1-\beta^{A/v}} . \tag{21a}$$

Das Fehlen des Spannungseffektes der Farbe berechtigt uns, $\varkappa_\alpha = \varkappa_\beta$ zu setzen, so daß:

$$\left\{\begin{aligned}\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta &= \frac{1}{1-\alpha^{A/v}} : \frac{1}{1-\beta^{A/v}} \\ &= \frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}} .\end{aligned}\right. \tag{21}$$

Hier bedeuten α und β den Bruchteil, auf welchen die Schwingungsenergien der Linien eines Strahlers in der Zeiteinheit sinken, wenn in gleichen Zeitdifferenzialen immer gleiche Bruchteile der vorhandenen Energie ausgestrahlt werden.

Auf dieselbe Weise erhalten wir für den Farbenverschiebungseffekt, wenn D den niederen und nD den höheren Druck und A den kürzeren Weg bezeichnet:

$$\left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{nD} : \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_D = \frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}} : \frac{1-\beta^{\frac{nA}{v}}}{1-\alpha^{\frac{nA}{v}}} . \tag{22}$$

In Gleichung (21) ist:

$$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta \neq 1 ,$$

wenn $\alpha \neq \beta$ ist, und zwar ist:

$$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta < 1 ,$$

wenn $\alpha < \beta$ ist.

In Gleichung (22) treten die Größen α und β, welche echte Brüche sind, in verschiedenen hohen Potenzen auf. Es ist:

$$\left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{nD} : \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_D \neq 1 ,$$

wenn $\alpha \neq \beta$ ist.

Also ist:

$$\left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{n\,D} : \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_D < 1,$$

wenn $\alpha < \beta$ ist.

Beide Effekte sind also erklärt, wenn wir annehmen, daß $\alpha < \beta$ ist, d. h. daß die Energie der Linie H_α rascher sinkt als jene der Linie H_β, oder (wenn der Energieverlust nur durch Ausstrahlung zustande kommt), daß die Energie H_α rascher in Strahlung umgesetzt wird als die Energie H_β.

Wir können auch noch eine Aussage über die gegenseitigen Beziehungen in der Größe der Effekte machen. Wir führen einfachere Zeichen ein, indem wir

$$\left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_D; \quad \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{n\,D}; \quad \alpha^{A/v}; \quad \beta^{A/v}$$

durch X, Y, x, y ersetzen. Dann nimmt Gleichung (22) die Gestalt an:

(a) $$\frac{Y}{X} = \frac{1-y}{1-x} : \frac{1-y^n}{1-x^n}.$$

Es ist aber $\alpha < \beta < 1$, $n > 1$; also:

$$1 > y > x; \quad \frac{y^n}{x^n} > \frac{y}{x} > 1,$$

(b) $$\frac{1-y}{1-x} < \frac{1-y^n}{1-x^n} < 1,$$

daraus folgt:

$$\frac{1-y}{1-x} : \frac{1-y^n}{1-x^n} < 1,$$

also nach Gleichung (a), (b):

(c) $$\frac{Y}{X} < 1.$$

Das Zeichen $[<1]$ bezeichne eine Zahl kleiner als Eins. Dann ist nach (a) und (b):

$$\frac{Y}{X} = \frac{1-y}{1-x} : [<1]$$

$$\frac{Y}{X} > \frac{1-y}{1-x},$$

also nach (b) und (c):

$$1 > \frac{Y}{X} > \frac{1-y}{1-x},$$

oder:

$$(23)\quad 1 > \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{nD} : \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_D > \left[\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta\right]_{aD}.$$

Diese Ungleichung sagt aus, daß der Zahlenwert des Farbenverschiebungseffektes des Druckes kleiner ist als der Zahlenwert für jenen der beiden miteinander verglichenen Farbeneffekte, welcher dem höheren Gasdrucke entspricht. Auch diese Bedingung ist bei den Vegardschen Versuchen erfüllt: Die Zahlenwerte betragen im Mittel 1 : 1,23 für den (unreduz.) Verschiebungseffekt, 1 : 85 für den (unreduz.) einfachen Effekt bei höherem Drucke.

Für den Farbeneffekt der Spannung gilt:

$$(24)\quad \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{V_1} : \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{V_2} = \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \cdot \frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}}\right)_{V_1} : \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \cdot \frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}}\right)_{V_2}.$$

Es ist:

$$\left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{r_\beta}}\right)_{V_1} : \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{V_2} = 1,$$

wenn:

$$\left(\frac{x_\alpha}{x_\beta}\right)_{V_1} = \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta}\right)_{V_2},$$

$$\left(\frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}}\right)_{V_1} = \left(\frac{1-\beta^{A/v}}{1-\alpha^{A/v}}\right)_{V_2},$$

d. h. wenn sich Kapazitätsverhältnis und Verhältnis der Ausstrahlungen bei veränderter Spannung nicht ändern, oder wenn Atome und Moleküle keine Unterschiede in dem Verhältnis der Aufnahme und Ausstrahlung für die Schwingungen der beiden Linien besitzen.

Führen wir die Annahme konstanter Ausstrahlung auf der freien Strecke des bewegten Strahlers ein, so erhalten wir nach Gleichung (21), (10a) für den einfachen Farbeneffekt

$$\left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_b}\right)_\beta = \left(\frac{S_r}{S_{b\,\mathrm{red}}}\right)_\alpha : \left(\frac{S_r}{S_{b\,\mathrm{red}}}\right)_\beta = \frac{1}{a} : \frac{1}{b},$$

für den Farbenverschiebungseffekt:

$$\left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_1} : \left(\frac{S_{r_\alpha}}{S_{b_\alpha}} : \frac{S_{r_\beta}}{S_{b_\beta}}\right)_{D_2} = \left(\frac{b}{a}\right)_{D_1} : \left(\frac{b}{a}\right)_{D_2}.$$

Damit ein einfacher Farbeneffekt zustande kommt, muß $a \neq b$ sein, eine Annahme, die auch bei konstanter Ausstrahlung

möglich ist. Damit ein Farbenverschiebungseffekt zustande kommt, muß

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{D_1} \neq \left(\frac{b}{a}\right)_{D_2}$$

oder

$$\frac{b_{D_1}}{b_{D_2}} \neq \frac{a_{D_1}}{a_{D_2}},$$

sein, d. h. ein Farbenverschiebungseffekt ist unter Annahme konstanter Ausstrahlung nicht mehr möglich. Diese Beziehung ist unmittelbar anschaulich; denn eine Verkürzung der freien Strecke kann das Verhältnis der Farben nicht verändern, wenn die unterdrückte Strecke nicht eine andere Farbe ausstrahlte als die übrigbleibende.

Wir haben aus den Effekten der Farbe den Schluß gezogen, daß der isolierte Strahler des Wasserstoffs während des Ableuchtens an Energie der Linie H_β reicher, an Energie der Linie H_α ärmer wird, und wir haben diese Veränderung durch die Annahme erklärt, daß die Energie H_α rascher ausgestrahlt wird als die Energie H_β, d. h. wir haben einen verschiedenen Ausstrahlungskoeffizienten für beide Linien angenommen. Diese Erklärung ist die einzig mögliche, wenn man annimmt, daß sich die Schwingungsenergie auf keinem anderen Wege als durch Ausstrahlung verändert. Es bleibt aber noch die Annahme möglich, daß innerhalb des Strahlers Energie einer Linie in Energie einer anderen Linie übergeht. Man könnte annehmen, daß die Linie H_β einen Zuwachs aus dem Energievorrat der Linie H_α oder irgendeiner anderen Linie empfängt, und man könnte ein Gesetz vermuten, daß die Energie eines isolierten Strahlers während seines Ableuchtens dauernd von Schwingungen größerer Wellenlänge zu Schwingungen kleinerer Wellenlänge übergeht, ein Gesetz, das eine gewisse Analogie in der Wärmelehre fände. Eine solche Annahme würde alle Effekte ebensogut erklären, insbesondere wäre die auffallende Konstanz der Ausstrahlung von H_β (bei 10 mm Funkenstrecke) verständlich, ja es wäre sogar zulässig, daß die Ausstrahlung einer Linie während des Ableuchtens zeitweilig anstiege. Unter dieser Voraussetzung wäre die Schwingungsenergie am Ende der freien Zeit:

$$E_{\min} = E_{\max} - \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_{\text{Ausstrahlung}} + \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_{\text{Zuwachs}} - \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_{\text{Abgabe}}$$

und die Beziehung:

$$E_{\max} - E_{\min} = \left(\int_{T_A} \frac{dE}{dt}\, dt\right)_{\text{Ausstrahlung}} = \int_{T_A} \sigma\, dt$$

gälte dann in Strenge nur für die Summe der Schwingungsenergien aller Linien, weil sich für die Summe Zuwachs und Abgabe ausgleichen. Es liegt aber vorläufig kein Grund vor, von der einfacheren Annahme abzugehen. Wir werden die Frage bei anderer Gelegenheit nochmals diskutieren.

Von dem Experiment erwarten wir vor allem eine Entscheidung darüber, ob das Abklingen nach Blau eine allgemeine Eigenschaft der isolierten Strahler oder nur eine Eigenschaft des Wasserstoffteilchens ist, oder ob hier lediglich eine besondere Beziehung der Schwingungen zweier Linien vorliegt.

(Eingegangen 26. April 1918.)

2. *Über die Bewegungsgleichungen der Materie. Ein Beitrag zur Relativitätstheorie;*

von R. J. Humm.

In vorliegender Arbeit ist der Versuch gemacht worden, ein geeignetes Kriterium zur Auffindung der Bewegungsgleichungen der Materie zu geben, ein Kriterium, welches sich mehr oder weniger deutlich bei den verschiedenen Autoren vorfindet, und das im Nullsetzen einer speziellen Variation des Hamiltonschen invarianten Integrales besteht. Aus den so gewonnenen Bewegungsgleichungen werden dann die Einsteinschen Energiegleichungen abgeleitet, und zum Schlusse wird der Begriff der elektromagnetischen Masse in die allgemeine Relativitätstheorie eingeführt.

1.

Das invariante Integral hat, bei leicht verständlicher Bedeutung der Symbole, die folgende Gestalt:

$$(1) \qquad J = \int_W (L + K)\sqrt{g}\, d\omega = \int_W (\mathfrak{L} + \mathfrak{K})\, d\omega .$$

Das W bedeutet: erstreckt über die ganze Welt.[1])

Es ist bekannt, daß, wenn man das Gravitationsfeld der $g_{\mu\nu}$ *allein* variiert und die dadurch entstehende Variation von J (welche wir mit $\delta_g J$ bezeichnen wollen, als Zeichen, daß nur die $g_{\mu\nu}$ variiert werden) gleich Null setzt:

$$(2) \qquad \delta_g J = \delta_g \int (\mathfrak{L} + \mathfrak{K})\, d\omega = 0 ,$$

man nach Einstein[2]), bei vorhergehender Abspaltung des Divergenzgliedes, folgende Gravitationsgleichungen erhält:

---

1) Ein U unter ein Integral über $dx_1\, dx_2\, dx_3$ soll bedeuten: erstreckt über das ganze Universum, d. h. über den ganzen Dreierraum x_1, x_2, x_3. Wir werden diese Bezeichnungen nur gelegentlich gebrauchen.

2) Hamiltonsches Prinzip und allgemeine Relativitätstheorie (Berliner Ber. 1916).

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\partial \mathfrak{H}^*}{\partial g_{\alpha\mu\nu}}\right) - \frac{\partial \mathfrak{H}^*}{\partial g^{\mu\nu}} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}}. \tag{3}$$

Diese Gleichungen liefern uns das Gravitationsfeld, das wir vorhin variiert hatten.

Wir fassen jetzt alle in J vorkommenden Größen als Funktionen der Koordinaten $\bar{x}_i$ der Weltlinien der Materie auf und variieren diese Koordinaten *allein*, indem wir sie als Funktionen $\bar{x}_i(\xi_k)$ gewisser die Weltlinie charakterisierenden Lagrangeschen Parameter auffassen. Wir verrücken also diese Weltlinien, und zwar virtuell, d. h. im Einklang mit vorgegebenen Bedingungen.[1]) Diese virtuellen Bedingungen werden verschieden sein, je nach der Gestaltung des Problems. Stellen wir z. B. ponderable Materie dem Gravitationsfeld gegenüber — wie dies in der relativistischen Himmelsmechanik geschieht — so werden wir dieses Feld nicht mitvariieren; es wird uns genügen, daß die variierten Weltlinien ebenfalls ein Kontinuum bilden und daß die Gesamtmasse erhalten bleibe. Denken wir uns aber eine Gegenüberstellung von Gravitationsfeld und elektromagnetischem Feld — etwa nach dem Beispiel von Hilbert — so werden wir einen äquivalenten Begriff für die Masse aus den Feldgrößen erst konstruieren müssen. Es wird dies die gravitoelektromagnetische Masse sein; soll sie bei der Variation erhalten bleiben, so wird man die Feldgrößen ganz oder zum Teil mitvariieren müssen. Die erste Auffassung behandeln wir unter 2. und 3., die zweite Auffassung unter 4. und 5. Die Variation wird innerhalb eines beliebigen Weltstückes ausgeführt, an dessen Grenzen die $\delta \bar{x}_\alpha$ verschwinden sollen.

Während vor der Variation die Weltlinie durch Punkte U verlief, geht sie nach der Variation durch Punkte V; die Differenz der Werte, die das Integral J nach der Variation in V und vor der Variation in U hat, soll mit $\delta_{\bar{x}} J$ bezeichnet werden. Setzen wir die so gewonnene Variation von J gleich Null:

$$\delta_{\bar{x}} J = \delta_{\bar{x}} \int (\mathfrak{L} + \mathfrak{H})\, d\omega = 0, \tag{4}$$

so erhalten wir ein Variationsprinzip, von welchem wir annehmen wollen, daß es zu den Gleichungen der Weltlinien

1) Der Mechanismus dieser virtuellen Verrückungen ist mir durch das Kolleg von D. Hilbert, „Elektronentheorie", W.-S. 1917/18, nahegelegt worden.

führt. Genau so nämlich wie eine Variation der $g_{\mu\nu}$ uns Gleichungen lieferte, die gerade diese $g_{\mu\nu}$ angaben, so soll uns eine Variation der Koordinaten $\bar{x}_i$ Gleichungen liefern, die uns gerade diese $\bar{x}_i$ liefern. Diese Annahme beruht auf dem Vertrauen, daß die Lagrangesche Funktion $(\mathfrak{L} + \mathfrak{K})$ auch dieses leisten möge. (Im folgenden werden wir die Striche über die $\bar{x}_i$ weglassen.)

2.

Wir untersuchen als erstes Beispiel den Fall, daß die Invariante L durch folgenden Materientensor festgelegt ist:

$$T^{\mu\nu} = \varrho \frac{dx_\mu}{ds} \frac{dx_\nu}{ds} = \varrho \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu , \tag{5}$$

worin ϱ die invariante Massendichte der Materie ist. Es ist dies der Tensor einer idealen Flüssigkeit ohne innere Kräfte noch Spannungen. Wegen der Unvariiertheit des $g_{\mu\nu}$-Feldes ist:

$$\delta_x \int \mathfrak{K}\, d\omega = \int (\delta_x \mathfrak{K})\, d\omega = 0 \tag{6}$$

und somit bleibt von (4) bloß:

$$\delta_x \int \mathfrak{L}\, d\omega = 0 . \tag{7}$$

Zwischen $T^{\mu\nu}$ und L bestehen die Beziehungen:

$$L = - T^{\mu\nu} g_{\mu\nu} = - \varrho \frac{dx_\mu}{ds} \frac{dx_\nu}{ds} g_{\mu\nu} = - \varrho ; \tag{8}$$

ferner:

$$\frac{\partial L}{\partial g_{\mu\nu}} = - T^{\mu\nu} = - \varrho \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu . \tag{9}$$

Das Integral (7) wird in unserem Falle:

$$\int_W \mathfrak{L}\, d\omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_U \varrho \sqrt{g}\, dt\, dV = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_U \varrho \sqrt{g} \frac{dt}{ds}\, ds\, dV .$$

Es sei nun gesetzt:

$$\varrho \sqrt{g} \frac{dt}{ds} = \bar{\varrho} , \tag{10}$$

worin $\bar{\varrho}$ keine Invariante ist. Wohl aber ist:

$$\int_U \bar{\varrho}\, dV = M \tag{11}$$

eine Invariante, und zwar die invariante Gesamtmasse des Universums. Dann ist $\bar{\varrho}$ die gewöhnliche Dichte, welche im kleinrelativistischen Falle mit $\varrho \cdot v_x$ zusammenfällt. Wir haben also, wenn wir die Zeichen der Grenzen weglassen:

$$\int \mathfrak{L}\, d\omega = -\int\int \bar{\varrho}\, ds\, dV,$$

und unser Kriterium (7) spezialisiert sich in unserem Falle zu:

$$-\delta_x \int\int \bar{\varrho}\, ds\, dV = 0. \tag{12}$$

Daraus folgt zunächst, da

$$\delta_x \int_U \bar{\varrho}\, dV = 0$$

ist:

$$\int\int \bar{\varrho} \left(g_{\mu\varkappa} \ddot{x}_\mu + \begin{bmatrix} \mu\nu \\ \varkappa \end{bmatrix} \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu \right) \delta x_\varkappa\, ds\, dV = 0, \tag{13}$$

und hieraus bekanntlich[1]) die Gleichung der geodätischen Linie:

$$+\bar{\varrho} \left(\ddot{x}_\varkappa + \begin{Bmatrix} \mu\nu \\ \varkappa \end{Bmatrix} \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu \right) = 0. \tag{14}$$

Damit ist unter unser Variationsprinzip — sofern man obige erweiterte Auffassung zuläßt — die Tatsache eingeordnet, daß die Weltlinien der idealen Flüssigkeit geodätische Linien sind.

Es ist aber zu beachten, daß, wenn in der Gleichung (7) nicht der spezielle Tensor der idealen Flüssigkeit, sondern irgendein anderer Tensor steht, wenn man also innerhalb der Materie Spannungen elastischer oder elektromagnetischer Natur zuläßt, dann die einzelnen individuellen Teilchen der Materie keine geodätischen Weltlinien beschreiben können. In der Gleichung (14) wird rechts an Stelle der Null ein nicht verschwindendes Zusatzglied auftreten.

3.

Es ist zu erwarten, daß man aus den Bewegungsgleichungen (14) bzw. (13) die Einsteinschen Energiegleichungen unseres Spezialfalles erhalten wird, und dies ist tatsächlich der Fall, wie folgende Rechnung zeigt. Ausgehend von (13) formen wir den Integranden um; zunächst haben wir:

---

1) Vgl. auch H. Weyl, „Raum, Zeit, Materie", p. 218. Berlin 1918.

$$\int \bar{\varrho}\left(g_{\mu\varkappa}\ddot{x}_\mu + \begin{bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{bmatrix}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu\right)\delta x_\varkappa \frac{ds}{dx_4}\, dx_4\, dV$$
$$= \int \varrho\sqrt{g}\left(g_{\mu\varkappa}\ddot{x}_\mu + \begin{bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{bmatrix}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu\right)\delta x_\varkappa\, d\omega = 0.$$

Nun ist:

$$\varrho\sqrt{g}\left(g_{\mu\varkappa}\ddot{x}_\mu + \begin{bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{bmatrix}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu\right) = \varrho\sqrt{g}\{g_{\mu\varkappa}\ddot{x}_\mu + \tfrac{1}{2}(g_{\mu\varkappa\nu} + g_{\nu\varkappa\mu}$$
$$- g_{\mu\nu\varkappa})\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu\} = \varrho\sqrt{g}\,(g_{\mu\varkappa}\ddot{x}_\mu + g_{\mu\varkappa\nu}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu)$$
$$- \tfrac{1}{2}\varrho\sqrt{g}\,g_{\mu\nu\varkappa}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu = I + II.$$

Einerseits haben wir:

$$I = \varrho\sqrt{g}\left(g_{\mu\varkappa}\frac{d\dot{x}_\mu}{ds} + g_{\mu\varkappa\nu}\frac{dx_\nu}{ds}\dot{x}_\mu\right) = \varrho\sqrt{g}\left(g_{\mu\varkappa}\frac{d\dot{x}_\mu}{ds} + \frac{dg_{\mu\varkappa}}{ds}\dot{x}_\mu\right)$$
$$= \varrho\sqrt{g}\frac{d}{ds}(g_{\mu\varkappa}\dot{x}_\mu) = \varrho\sqrt{g}\,\frac{\partial(g_{\mu\varkappa}\dot{x}_\mu)}{\partial x_\sigma}\,\frac{dx_\sigma}{ds}$$
$$= \varrho\sqrt{g}\,\frac{\partial(g_{\mu\varkappa}\dot{x}_\mu)}{\partial x_\sigma}\,\dot{x}_\sigma + \frac{\partial(\sqrt{g}\,\varrho\dot{x}_\sigma)}{\partial x_\sigma}g_{\mu\varkappa}\dot{x}_\mu,$$

denn es ist:

$$\text{Diverg}(\varrho\dot{x}_\sigma) = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial(\sqrt{g}\cdot\varrho\dot{x}_\sigma)}{\partial x_\sigma} = 0$$

die invariante Kontinuitätsgleichung. Wir erhalten also:

$$I = \frac{\partial}{\partial x_\sigma}(g_{\mu\varkappa}\varrho\sqrt{g}\,\dot{x}_\mu\dot{x}_\sigma) = \frac{\partial}{\partial x_\sigma}(g_{\mu\varkappa}T^{\mu\sigma}\sqrt{g}) = \frac{\partial\mathfrak{T}^\sigma_\varkappa}{\partial x_\sigma},$$

wofern wir unter $T^{\mu\sigma}$ unseren speziellen Materietensor (7) verstehen.

Andererseits hat man, nach einiger Rechnung,

$$II = -\frac{1}{2}\varrho\sqrt{g}\,g_{\mu\nu\varkappa}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu = -\frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}}g^{\mu\nu}_\varkappa + \frac{\varrho}{2}\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x_\varkappa}.$$

Mit Hilfe der Gravitationsgleichungen (8) umformend kommt:

$$II = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma}\frac{\partial\mathfrak{R}^*}{\partial g^{\mu\nu}_\sigma} - \frac{\partial\mathfrak{R}^*}{\partial g^{\mu\nu}}\right)g^{\mu\nu}_\varkappa + \frac{\varrho}{2}\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x_\varkappa}$$

und nach einer weiteren einfachen Umformung:

$$II = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\frac{\partial\mathfrak{R}^*}{\partial g^{\mu\nu}_\sigma}g^{\mu\nu}_\varkappa\right) - \frac{\partial\mathfrak{R}^*}{\partial x_\varkappa}\right] + \frac{\varrho}{2}\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x_\varkappa} = \frac{\partial\mathfrak{t}^\sigma_\varkappa}{\partial x_\sigma} + \frac{\varrho}{2}\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x_\varkappa}.$$

I und II unter das Integral zusammenfassend, bekommt man:

$$\int \left(\frac{\partial \mathfrak{T}_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma} + \frac{\partial t_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma} + \frac{\varrho}{2} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_\varkappa} \right) \delta x_\varkappa \, d\omega = 0 .$$

Darin ist aber:

$$\frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_\varkappa} \delta x_\varkappa = \delta_x \sqrt{g}$$

und $\delta_x \sqrt{g}$ ist der Unterschied der Werte von $\sqrt{g}$ im verrückten Punkte V nach der Variation und im ursprünglichen Punkte U vor der Variation. Wegen der Unvariiertheit des $g_{\mu\nu}$-Feldes ist $\delta_x \sqrt{g} \neq 0$, aber $\int \delta_x \sqrt{g} \, d\omega = 0$, somit bekommt man:

$$\int \left(\frac{\partial \mathfrak{T}_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma} + \frac{\partial t_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma} \right) \delta x_\varkappa \, d\omega = 0 , \tag{15}$$

d. h.

$$\frac{\partial \left(\mathfrak{T}_\varkappa^\sigma + t_\varkappa^\sigma \right)}{\partial x_\sigma} = 0 . \tag{16}$$

Aus diesem speziellen Beispiele, das in prinzipieller Hinsicht sehr durchsichtig ist, sehen wir, daß die *Energiegleichungen* eine direkte Folge aus den *Bewegungsgleichungen* sind, wie der Energiesatz der Mechanik; sie sind eine Umformung der Lagrangeschen Gleichungen unseres Variationsproblemes, bei welcher man an einer gewissen Stelle die Gravitationsgleichungen zu Hilfe genommen hat, aber bloß, um die Gravitationsenergie $t_\varkappa^\sigma$, welche von den $g_{\mu\nu}$ abhängt, einzuführen. Jedenfalls besteht der andere, für $\mathfrak{T}_\varkappa^\sigma$ allein geltende Energiesatz ohne Benutzung der Gravitationsgleichungen, als bloße Folge der Bewegungsgleichungen; denn es ist in *II*:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}} g_\varkappa^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \mathfrak{T}_{\mu\nu} g_\varkappa^{\mu\nu} ,$$

was zusammen mit *I* und Wegschafftung von $\delta_x \sqrt{g}$ liefert:

$$\frac{1}{2} \mathfrak{T}_{\mu\nu} g_\varkappa^{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{T}_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma} = 0 . \tag{17}$$

Alle infinitesimalen Transformationen der Koordinaten, die bisher auf diese Energiegleichungen führten, sind versteckte virtuelle Verrückungen der Weltlinien. Die Erhaltungsgleichungen regeln den Verlauf der Weltlinien; denn durch einen ungeregelten Verlauf derselben ist es möglich, daß

$\mathfrak{T}_n^\sigma + \mathfrak{t}_n^\sigma$ nicht erhalten bleibt. Es ist jedenfalls zuzugeben, daß die Abhängigkeit der Energiegleichungen von den Bewegungsgleichungen eine andere ist als diejenige in der Mechanik bekannte. In ihrer Form (15) sind die Erhaltungsgleichungen eher ein Analogon zum d'Alembertschen Prinzip als zum Energiesatz. Faßt man in der Tat die Divergenz der Spannungsenergietensoren als Viererkräfte auf, so besagt (15), daß die virtuelle „Arbeit" der Gravitationskräfte und der materiellen Kräfte insgesamt verschwindet.

Zu betonen ist zum Schlusse dieses Abschnittes, daß wir hier einseitig vorgegangen sind, und daß es möglich ist, daß bei einer allgemeineren Auffassung des Energieproblemes man auch zu einer allgemeineren Bedeutung und Geltung der Energiegleichungen gelangen wird. Zu einer solchen scheint mir eine verallgemeinerte Theorie des Unabhängigkeitsintegrals der Variationsrechnung zu führen.

4.

Wir wollen jetzt die Bewegungsgleichungen eines im Bornschen Sinne starren Elektrons in einem elektrischen Felde, das von anderen Elektronen herrührt, angeben. Wir wollen uns aber vorher auf den kleinrelativistischen Fall beschränken, um dann die gewonnenen Resultate in naheliegender Weise zu verallgemeinern. Wir bedienen uns der Lagrangeschen Funktion[1]):

$$L = Q + qr, \tag{18}$$

wo: $Q = \sum_{hk} M_{hk}^2$; $M = \text{Rot}\, q$; $r = \hat{\varrho}.v$; $q =$ Vierpotential, $v =$ Vierergeschwindigkeit, $\hat{\varrho} =$ Ruhladungsdichte ist.

Wir haben also das Integral, erstreckt über die ganze Welt,

$$\int_W (Q + qr)\, d\omega, \tag{19}$$

zu variieren, in der Weise, daß die Gleichung der Weltlinie sich ergibt.

Wir führen erstens die Variation so aus, daß wir ein Stück der Weltlinien des betrachteten $n$ten Elektrons virtuell verrücken, während wir das elektromagnetische Feld un-

1) Vgl. K. Schwarzschilds Mitteilung in den Gött. Nachr. 1903. p. 128.

verändert lassen; wir bezeichnen diese Variation mit δ_x und erhalten natürlich

$$\delta_x \int Q\, d\omega = 0\,,$$

so daß bleibt:

$$\delta_x \int (q\, r)\, d\omega = 0\,.$$

Spaltet man das Feld q in die zwei Teile, die vom Elektron selbst und von den anderen Elektronen herrühren, also in das „innere" Feld q^i und in das „äußere" Feld q^a, so bekommt man bekanntlich[1]):

$$\delta_x \int (q^i + q^a) \cdot r\, d\omega = \int M_{hk} r_h \delta x_\varkappa\, d\omega$$

$$= \int (f^i_\varkappa + f^a_\varkappa)\, \delta x_\varkappa\, d\omega = 0\,, \tag{20}$$

worin $f^a_\varkappa$ die „äußere" Lorentzkraft der anderen Elektronen, und $f^i_\varkappa$ die „innere" Kraft des Elektrons auf sich selbst oder Selbstinduktion bedeutet. Man kann dieses letzte Integralprinzip das „d'Alembertsche Prinzip der Elektronentheorie" nennen, in Analogie zum gleichnamigen Prinzip der gewöhnlichen Mechanik.

Nun wenden wir auf das Integral (19) eine zweite Variationsmethode an. Wir variieren nämlich erstens die Weltlinien in Einklang mit der Starrheit, und dann das eigene Feld des $n$ten Elektrons in der Weise, daß es von den Weltlinien bei ihrer Variation einfach mitgenommen wird. Das Feld der anderen Elektronen lassen wir unverändert. Wir bezeichnen diese Variation symbolisch mit δ_{x, q^i} oder kürzer mit δ_2. Es verschwindet dann nicht mehr das ganze $\delta_2 \int Q\, d\omega$, sondern bloß der vom äußeren Felde herrührende Teil, so daß kommt:

$$\delta_2 \int Q\, d\omega = \delta_2 \int Q^i\, d\omega$$

mit einfacher Bedeutung der Symbole. Das zweite Integral $\int (q \cdot r)\, d\omega$ spalten wir in die zwei Teile:

$$\int (q^i \cdot r)\, d\omega + \int (q^a \cdot r)\, d\omega$$

1) Vgl. die Mitteilung von W. Behrens und E. Hecke, Gött. Nachr. 1912. p. 852.

und finden zunächst, da sich beim äußeren Felde nichts verändert hat:

$$\delta_2 \int (q^a \cdot r)\, d\omega = \int f_\varkappa^a \delta x_\varkappa\, d\omega ,$$

während man für den ersten Teil ausrechnet:

$$\delta_2 \int (q^i \cdot r)\, d\omega = \int \hat{\psi} \frac{d q_\varkappa^i}{d\tau} \delta x_\varkappa\, d\omega .^{1})$$

Dies verschwindet aber; denn transformieren wir

$$\frac{d q_\varkappa^i}{d\tau} \delta x_\varkappa$$

auf Ruhe, so bemerken wir, daß

$$\left(\frac{d q_\varkappa^i}{d\tau}\right)_0 = 0$$

ist, da wir das innere Feld als stationär ansehen wollen. Somit haben wir folgende Gleichung:

$$\delta_2 \int Q^i\, d\omega + \int f_\varkappa^a \delta x_\varkappa\, d\omega = 0 . \tag{21}$$

Wir setzen:

$$\int Q^i\, dV = I^i , \qquad \int f_\varkappa^a \frac{dt}{d\tau}\, dV = F_\varkappa^a .$$

Die zweite Gleichung ist der gewöhnliche Zusammenhang zwischen invarianter Kraftdichte und invarianter Kraft. Wir bekommen:

$$\delta_2 \int \left(I^i \frac{dt}{d\tau}\right) d\tau + \int F_\varkappa^a \delta x_\varkappa\, d\tau = 0 . \tag{22}$$

Dies ist die Bewegungsgleichung für das $n$te Elektron. Nun wissen wir, daß man das Elektron mit einer elektromagnetischen Masse ausgestattet auffaßt, die bei der Bewegung dieselbe Rolle spielt wie die gewöhnliche Masse in der Mechanik. Sie erfüllt die Aufgabe, daß man das elektromagnetische Bewegungsproblem wie ein einfaches mechanisches behandeln kann, dadurch, daß man die elektromagnetischen Gleichungen auf Gleichungen von mechanischem Charakter — entweder auf die Newton-Minkowskischen Gleichungen oder auf das Hamiltonsche Prinzip der Vierermechanik — zurückführt.

1) Darin ist $d\tau^2 = -dx_1^2 - dy^2 - dz^2 + dt^2$.

Wollen wir unser Bewegungsproblem in die Form eines mechanischen Problems bringen, so sind wir gezwungen, da der zweite Term in (22) die virtuelle „Arbeit" der äußeren bewegenden Kräfte darstellt, den ersten Term als die zu variierende Wirkung aufzufassen, welche in der kleinen Relativität die Gestalt:

$$-\int m\,d\tau$$

hat, worin m die Ruhmasse bedeutet, und dies hat die Beziehung:

$$L^i = -m\frac{dx}{dt} \tag{23}$$

zur Folge. Es ist dies die gewöhnliche Beziehung zwischen der elektromagnetischen Masse und den Feldkomponenten $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, die in L^i vorkommen. (Vgl. M. Abraham, „Theorie der Strahlung". 1914. p: 192.)

Bei Einführung der elektromagnetischen Masse wie in (23) bekommt unser Bewegungsprinzip (22) folgende Form:

$$-\delta_x\int m\,d\tau + \int F_\mu^a\,\delta x_\mu\,d\tau = 0\,. \tag{24}$$

Den Index 2 bei δ_2 können wir uns sparen, da es in diesem Zusammenhange selbstverständlich ist, daß die Masse mit den Weltlinien bei der Variation mitverrückt wird. Diese Variation ausführend, bekommt man bekanntlich die Minkowskischen Bewegungsgleichungen der kleinen Relativität, nämlich:

$$m\frac{d^2x_i}{d\tau^2} = F_i^a\;; \qquad i = 1.2.3\,4. \tag{25}$$

5.

Nun kehren wir wieder zum Fall, daß Gravitation mitberücksichtigt wird, zurück. Die Lagrangesche Funktion ist jetzt:

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{R} = (Q + q\cdot r + K)\sqrt{g}\,, \tag{26}$$

worin:

$$Q = M_{mn}M_{ik}g^{mk}g^{ni};\quad q\cdot r = q_i r^i;\quad r^i = \hat{\varrho}\cdot v^i = \hat{\varrho}\cdot\frac{dx_i}{ds}$$

und $\hat{\varrho}$ die invariante Ladungsdichte ist.

Bei der ersten Variationsart bekommen wir selbstverständlich wieder das d'Alembertsche Prinzip der Elektronen-

theorie, und bei der zweiten Variationsart — die jetzt so verstanden werden muß, daß sowohl das innere elektromagnetische als auch das innere Gravitationsfeld mitvariiert werden — kommt eine Gleichung, die dasselbe Aussehen hat wie (22), worin aber die einzelnen Symbole eine auf den Fall der allgemeinen Relativität hin verallgemeinerte Bedeutung haben, nämlich:

$$\delta_x \int \left(A^i \frac{dt}{ds} \right) ds + \int F_\varkappa^a \delta x_\varkappa \, ds = 0 \tag{27}$$

und:

$$A^i = \int (\mathfrak{L}^i + \mathfrak{K}^i) \, dV, \quad F_\varkappa^a = \int f_\varkappa^a \sqrt{g} \frac{dt}{ds} dV.$$

Es ist jetzt nicht schwer einzusehen, daß, wenn wir auch in der allgemeinen Relativitätstheorie den Gleichungen (27) eine mechanische Gestalt geben wollen, dies einzig und allein so geschehen kann, daß wir dem ersten Term die Gestalt der allgemein relativistischen variierten Wirkung erteilen, welche nach Lorentz u. A. die Gestalt:

$$-\delta_x \int m \, ds$$

hat. Demnach ist:

$$A^i = -m \frac{dt}{ds} \tag{28}$$

zu setzen und unter m eine *gravitoelektromagnetische Masse* zu verstehen. Die in A^i und $F_\varkappa^a$ vorkommende $\sqrt{g}$ hat dieselbe Aufgabe wie unter (10); sie soll nämlich die allgemeine Invarianz zur Geltung bringen.

Wir haben also als Bewegungsgleichungen des Elektrons:

$$-\delta_x \int m \, ds + \int F_\varkappa^a \delta x_\varkappa \, ds = 0 \tag{29}$$

und dies hat zur Folge:

$$m \left(\ddot{x}_\tau + \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \tau \end{matrix} \right\} \dot{x}_\mu \dot{x}_\nu \right) + (F^\tau)^a = 0 \,.^1) \tag{30}$$

Wir sehen, daß das Elektron keine geodätische Linie beschreibt. Auch dann wird keine Geodätische beschrieben, wenn man

---

1) Eine Beziehung die für $g_{\mu\nu} = \begin{matrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \end{matrix}$ in (25) übergeht.

sich die Welt dicht mit Elektronen belegt denkt und die Radien der Elektronen zur Grenze Null bringt, so daß man ein elektrisches Fluidum hätte in Analogie zur idealen Flüssigkeit. Die Bewegungsgleichungen würden lauten:

$$\bar{\varrho}\left(\ddot{x}_\tau + \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \tau\end{matrix}\right\}\dot{x}_\mu \dot{x}_\nu\right) + (f^\tau)^a \sqrt{g}\,\frac{dt}{ds} = 0\,,$$

d. h. nach (10):

$$\varrho\left(\ddot{x}_\tau + \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \tau\end{matrix}\right\}\dot{x}_\mu \dot{x}_\nu\right) + (f^\tau)^a = 0\,. \tag{31}$$

Wie wir sehen, bewirken die im Falle des elektrischen Fluidums herrschenden Kräfte eine Abweichung von der geodätischen Linie, welche im Falle der idealen Flüssigkeit beschrieben wurde. Der Materietensor ist auch ein anderer. Zu $\varrho\,\dot{x}_\mu \dot{x}_\nu$ (bzw. zu dessen elektromagnetischer Interpretation) kommt jetzt der elektromagnetische Spannungstensor hinzu, dessen Divergenz $f_\varkappa^a$ ist:

$$f_\varkappa^a = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\,E_\varkappa^\sigma}{\partial x_\sigma}\,.$$

Da $f_\varkappa^a$ die Divergenz eines Teiles des Materietensors ist, sieht man leicht, daß auch in diesem Falle die Einsteinschen Divergenzgleichungen aus den Bewegungsgleichungen folgen.

Zu der phänomenologischen Auffassung, die z. B. in der relativistischen Himmelsmechanik vorherrscht, wird zum Integral $\int (\mathfrak{L} + \mathfrak{K})\,d\omega$ noch ein Integral $\int dm \int ds$ hinzugefügt, das für die Bewegung der ponderablen Materie verantwortlich sein soll. Man hat da gleichberechtigt die Begriffe: Materie, Gravitationsfeld, elektromagnetisches Feld. Für eine prinzipielle Erforschung der Materie aber darf man nicht so vorgehen; von diesem Standpunkte aus sind bloß die beiden Felder das in der Anschauung tatsächlich Gegebene, und die Materie: der Träger der Bewegung, sowie ihr Charakteristikum: die träge Masse, sind Konstruktionen daraus. Dies haben wir analytisch dadurch zur Darstellung gebracht, daß wir bloß das erste Integral benutzten und durch Anwendung einer bestimmten Variationsart die Bewegungsgleichungen ableiteten. Dabei ist vorausgesetzt worden, daß die beiden Felder den Verlauf einer

Schar von Weltlinien — der „materiellen Weltlinien" — bestimmen, und umgekehrt in der Weise davon abhängen, daß eine Änderung in ihrem Verlauf jene Felder nach gewissen Gesetzen beeinflußten. Diese Gesetze werden uns zu virtuellen Bedingungen. Dies näher auszuführen, sowie die Energiegleichungen genauer zu untersuchen, wird das Ziel einer folgenden Arbeit sein.

Göttingen, den 28. Mai 1918.

(Eingegangen 31. Mai 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

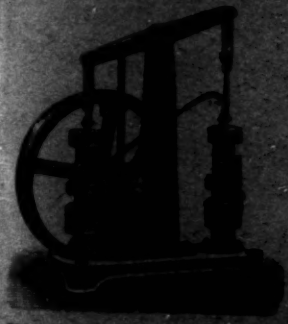
Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



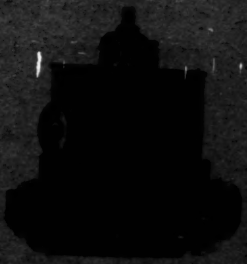
Alle Arten von Luftpumpen!

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrations-schaltung.

Alle Nebenapparate.

Kataloge gratis und franko.

Inhalt.

Seite

1. Sophie Rotszajn. Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde 81
2. Fritz Reiche und Adolf Smekal. Zur Theorie der Röntgenspektren 124
3. V. v. Hauer. Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblicke auf das Himmelslicht 145

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Fleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 18.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde*[1]; *von Sophie Rotszajn.*

§ 1. Nachdem die Quantentheorie von Planck selbst und nach ihm von Sommerfeld, Schwarzschild und Epstein auf Gebilde mit mehreren Freiheitsgraden erweitert wurde, ist es von prinzipiellem Interesse, verschiedene Probleme, die vorher notgedrungen für Gebilde mit einem Freiheitsgrad gelöst worden sind, auf dieser erweiterten Grundlage zu behandeln.

Zu jenen Problemen gehören: erstens die direkte Berechnung der rotatorisch-spezifischen Wärme für Gebilde mit zwei Freiheitsgraden und dann das mit diesem in Zusammenhang stehende Problem des rotierenden Gebildes in einem Richtungsfelde, wie z. B. die Berechnung der Suszeptibilität der paramagnetischen Körper.

Das erste Problem ist von Planck[2]) und Epstein[3]) be-

1) Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. S. Ratnowsky ausgeführt. Sie entstand ohne jede Kenntnis der Abhandlung des Hrn. Dr. F. Reiche (Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1917), was daraus hervorgeht, daß diese Arbeit schon am 8. Juli 1917 der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II, der Universität Zürich als Inauguraldissertation eingereicht wurde. Eine vorläufige Mitteilung wurde auch auf der am 5. Mai 1917 in Biel stattgefundenen Versammlung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft (vgl. Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève, 122. année, 4. période) gemacht. Äußere Umstände haben indes die Veröffentlichung dieser Untersuchung bis heute verhindert.

Zürich, 25. Mai 1918.

2) Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 416. 1915. — Diese Arbeit bezeichnen wir mit Planck I. Die beiden anderen uns hier interessierenden Arbeiten von Planck: Verh. d. D. Physik. Ges. 24. p. 438. 1915 und Ann. d. Phys. 50. p. 385. 1916 zitieren wir mit Planck II bzw. mit Planck III.

3) Verh. d. D. Physik. Ges. 22/23. p. 398. 1916.

handelt worden. Planck führt seine Berechnung für eine frei rotierende Gerade durch, unter der Voraussetzung, daß die beiden Freiheitsgrade kohärent[1]) sind, und gelangt zu einer Formel, die für hohe Temperaturen den Äquipartitionswert liefert, für tiefe Temperaturen aber den Wert

$$C_{2R} = N 12 k \sigma^2 e^{-2\sigma}.$$

Dieser Ausdruck weicht von dem verdoppelten Werte der rotatorisch-spezifischen Wärme für Gebilde mit einem Freiheitsgrade, wie sie vorher von Holm[2]) bestimmt wurde, durch einen Zahlenkoeffizienten (12 statt 8) ab. Epstein kommt aber durch Anwendung eines von ihm und Schwarzschild ausgebildeten Verfahrens zu einer Formel, die, obschon er für zwei Freiheitsgrade rechnet, für hohe Temperaturen nur die Hälfte des Äquipartitionswertes liefert; für tiefe Temperaturen erhält er für

$$C_{2R} = N 9 k \sigma^2 e^{-3\sigma}.$$

Das Verfahren, das eine gewisse formale Ähnlichkeit mit dem Planckschen für den Fall der inkohärenten Freiheitsgrade hat, scheint in diesem Punkte mit irgendeinem Versehen behaftet zu sein.

Das zweite oben zitierte Problem ist auf quantentheoretischem Wege von J. v. Weyssenhoff[3]) für den Fall rotierender Gebilde mit einem Freiheitsgrad eingehend behandelt worden.

§ 2. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das zweite allgemeinere Problem auf der Grundlage der erweiterten Quantenmethode zu lösen. Zu diesem Zwecke mußte in erster Linie ein Problem erfaßt werden, welches an sich für die Quantentheorie von Interesse ist. Dies ist das Problem der Struktur des Phasenraumes bei dem von uns gewählten Modell. Es mußte übrigens auch die Frage entschieden werden, ob die Freiheitsgrade als kohärent oder inkohärent zu betrachten sind. Die Zerteilung des Phasenraumes bei zwei inkohärenten Freiheitsgraden ist von Planck für zwei voneinander prin-

1) l. c. Planck III, p. 393: „Da die Richtung usw. ...“
2) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 42. p. 1311. 1913.
3) J. v. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 51. p. 285. 1916.

zipiell nicht verschiedene Modelle (den quasi-elastischen und den Coulombschen Oszillator) bestimmt worden, so daß es wünschenswert erscheint, die Anwendbarkeit der Planckschen Grundidee[1]), wie sie namentlich in der Arbeit über „Die physikalische Struktur des Phasenraumes" dargestellt worden ist, auf immer weitere, von einander wesentlich verschiedene, Gebilde zu prüfen.

Zunächst wollen wir hier die Resultate der Anwendung des Planckschen Verfahrens auf den in einem homogenen Magnetfelde um einen festen Punkt rotierenden Dipol „ein sphärisches Pendel" für kohärente Freiheitsgrade angeben. Obgleich diese Annahme bei Einführung des Feldes, der Planckschen Auffassung nach, nicht begründet sein soll, schien es uns trotzdem nicht ohne Interesse, diesen Versuch durchzuführen.

Die Resultate, um die es sich hier handelt, beziehen sich auf die rotatorisch-spezifische Wärme einerseits und auf die Suszeptibilität paramagnetischer Körper anderseits. Was die Frage der rotatorisch-spezifischen Wärme anbetrifft, erhalten wir, wie es von vornherein zu erwarten war, bei Vernachlässigung des Feldes den Planckschen Wert.

Bei der Berechnung der Suszeptibilität bekommen wir eine Formel, die, obschon sie für hohe Temperaturen das Curie-Langevinsche Gesetz liefert, für tiefe Temperaturen erfahrungswidrig, und sogar im Gegensatze zur genauen Langevinschen Formel

$$\chi = \frac{Nm}{H}\left(\coth\frac{mH}{kT} - \frac{kT}{mH}\right),$$

den Wert ∞ und für alle anderen Temperaturen der statistischen Mechanik gegenüber einen zu großen Wert ergibt. Es ist bemerkenswert, daß die erhaltene Formel ausschließlich vom 0ten Elementargebiete herrührt.

Es erweist sich somit das Verfahren mit kohärenten Freiheitsgraden als eine ungenügende Zerteilung des Phasenraumes, und es wird damit entschieden, daß für das betreffende Modell die Freiheitsgrade als inkohärent aufzufassen sind.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit ist also das Plancksche Verfahren bei Inkohärenz der beiden Freiheitsgrade an-

1) l. c. Planck III.

zuwenden. Es ist nun im voraus ersichtlich, daß man dann durch vorherige Einführung des Feldes, infolge der wesentlich verschiedenen Behandlungsweise, nicht nur für die Suszeptibilität, sondern auch für die rotatorisch-spezifische Wärme Resultate erhält, die von denjenigen, welche für das Modell mit kohärenten Freiheitsgraden sich ergeben, abweichend sind.

Als erstes wird hier eine Zerteilung des Phasenraumes vorgenommen, deren Zweckmäßigkeit durch die erlangten Ergebnisse bestätigt wird. (Die Elementargebiete werden durch Zeichnungen in den Figg. 2, 3 und 4 veranschaulicht.)

Für die rotatorisch-spezifische Wärme erhalten wir nämlich eine Formel, die sowohl von der Planckschen wie der Epsteinschen verschieden ist. Sie enthält eine Doppelreihe, die als eine natürliche Verallgemeinerung der Ehrenfestschen Formel erscheint und sich übrigens als eine einfache Reihe schreiben läßt. In dieser letzten Gestalt zeigt sie wesentlich denselben Bau, wie die Plancksche Formel. Sie liefert aber für tiefe Temperaturen nicht den Planckschen, sondern den verdoppelten Epsteinschen Wert, abgesehen von der Zusammensetzung der Konstanten σT. Entsprechend ergibt unsere Formel für hohe Temperaturen, im Gegensatze zu der Epsteinschen, den richtigen Äquipartitionswert für zwei Freiheitsgrade. Die sonstige Übereinstimmung der beiden Ausdrücke für tiefe Temperaturen ist bemerkenswert. Außerdem stimmt unsere Formel bei tiefen Temperaturen bei passender Wahl von σT genau mit der Ehrenfestschen überein, was gegenüber Planck und Holm erfreulich ist, da die Plancksche und Holm-v. Weyssenhoffsche Formel sich überhaupt nicht vereinbaren lassen. Es erweist sich also das Plancksche Verfahren gegenüber dem Schwarzschild-Epsteinschen als eine Methode, die für das hier behandelte Problem Resultate liefert, gegen welche man keine prinzipiellen Einwände machen kann. Die aus den erhaltenen Formeln berechnete Kurve hat einen sehr befriedigenden Verlauf, im Vergleich mit allen bisher auf Grund der Quantenhypothese konsequent ausgerechneten Formeln. Es ist schon gesagt worden, daß unsere Formel dem Bau nach der Planckschen ähnlich ist. Nichtsdestoweniger liefert sie voraussichtlich bessere Werte als die Plancksche. Denn die v. Weyssenhoffsche Kurve zeigt von vornherein das Bestreben, zu hoch

zu steigen, und Planck erhält für tiefe Temperaturen noch einen 3/2mal größeren Wert als der verdoppelte Holm-v. Weyssenhoffsche.

Für die Zweckmäßigkeit der gewählten Phasenstruktur spricht auch das Resultat der Berechnung des Rotationsanteiles der Entropie eines zweiatomigen Gases bei hohen Temperaturen. Es ergibt sich nämlich ein Ausdruck, der im wesentlichen mit dem vorerst von Tetrode[1]), sodann auf anderem Wege von Planck[2]) unter Annahme der Kohärenz der beiden Freiheitsgrade und auf Grund der Hypothese der Eigenenergie von Ratnowsky[3]) abgeleiteten übereinstimmt.

Auch das letzte Ziel, die Berechnung der Suszeptibilität, läßt sich auf Grund der hier gewählten Phasenraumstruktur ebenfalls durchführen. Man muß aber dabei die Lücke im Phasenraume, die durch die 0te g-Fläche begrenzt wird und lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, mit zum 0,0ten Elementargebiete rechnen, da dieser Teil des Phasenraumes beim besagten Probleme eine bevorzugte Rolle spielt (vgl. p. 113). Wir erhalten auf diese Weise eine Formel, die, in einfache Reihe verwandelt, einen ähnlichen Bau wie die v. Weyssenhoffsche hat. Sie entspricht auch sonst allen Erwartungen. Für hohe Temperaturen ergibt unsere Formel das Curie-Langevinsche Gesetz

$$\chi = \frac{N m^2}{3 k T};$$

für andere Temperaturen liefert sie gegenüber diesem Gesetze kleinere Werte, wobei mit sinkender Temperatur χ sich einem von Null verschiedenen Grenzwerte nähert.[4])

§ 3. Das Modell ist also ein um einen festen Punkt drehbarer Dipol, dessen Lage durch sphärische Koordinaten $0 \leqslant \varphi < 2\pi$, $0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi$ bestimmt ist. Ein äußeres Feld von der Intensität H wirkt in der Richtung der Polachse. Unter diesen Bedingungen ist der Ausdruck für die Energie

---

1) H. Tetrode, Proc. Amsterdam 17. p. 1167. 1916.

2) Planck I, p. 419.

3) Mitt. d. Physik. Ges. Zürich. Nr. 18. 1916. Zum Andenken an Prof. Dr. Alfr. Kleiner.

4) Der positive Kern der Formel rührt aber hier nicht ausschließlich vom 0,0ten Elementargebiete her. Im Falle eines Freiheitsgrades ist nur der vom 0ten Elementargebiete herrührende Beitrag positiv.

$$(1) \qquad u = \frac{\eta^2}{2J} + \frac{\psi^2}{2J\sin^2\vartheta} + A^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2};$$

dabei sind:

$$(2) \qquad \psi = J\sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}\,, \quad \eta = J\dot{\vartheta}\,,$$

die zu den allgemeinen Koordinaten φ, ϑ gehörenden allgemeinen Impulse. J ist das Trägheitsmoment.

$$(3) \qquad A^2 = 2mH\,,$$

wo m das elementare Moment bezeichnet.

Welche Flächen sollen vom Standpunkte der Planckschen Theorie als Begrenzungsflächen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit gewählt werden und geben die Flächen konstanter Energie in diesem Falle eine günstige Zerteilung des Phasenraumes? Planck[1]) sagt: „Diese Voraussetzung ist bei einem einzigen Freiheitsgrade stets erfüllt; bei mehreren Freiheitsgraden aber nur in besonderen Fällen, wie in der ersten Mitteilung[2]) in dem dort § 7 behandelten Falle einer um einen festen Punkt frei drehbaren starren Geraden, da hier die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nur von der Größe der Drehungsgeschwindigkeit, also von der Energie, nicht aber von der Richtung der Drehungsachse abhängen kann. Nehmen wir aber z. B. einen in einer bestimmten Ebene um eine feste Gleichgewichtslage schwingenden Massenpunkt, der ebenfalls zwei Freiheitsgrade besitzt, so hängt nach der Quantenhypothese, im Gegensatze zur klassischen Theorie, die Wahrscheinlichkeit irgendeines Zustandes nicht allein von der Energie ab, sondern auch von der Form der Bahnkurve, und zur Feststellung der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit ist die Schar der Flächen konstanter Energie nicht mehr geeignet."

Daraus dürfte schon der Schluß gezogen werden, daß in unserem Falle, wo das äußere Feld den Bewegungen des Dipols eine Tendenz aufzwingt, die Flächen konstanter Energie nicht zu den Begrenzungsflächen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit gehören können. Trotzdem wollen wir, wie früher erwähnt, zunächst versuchen, die Niveauflächen der Energie als Begrenzungsflächen zu wählen und somit die beiden Freiheitsgrade als kohärent anzunehmen. Es wird

1) l. c. Planck II.
2) l. c. Planck I.

durch folgende Rechnung, die in kurzer Zusammenfassung mitgeteilt wird, endgültig entschieden, daß diese Annahme keineswegs zulässig ist.

§ 4. Da die Koordinate φ im Ausdruck für die Energie nicht vorkommt, bedienen wir uns bei der Darstellung des dreidimensionalen ϑ, η, ψ-Raumes. Es müssen hier sowohl positive wie negative Werte von ψ berücksichtigt werden, dagegen bei inkohärenten Freiheitsgraden nur $\psi > 0$. Die Flächen konstanter Energie schneiden die ϑ, η-Ebene längs der Kurven, die in der Arbeit von v. Weyssenhoff die Fig. 2 zeigt; dabei muß aber nur die Hälfte der Figur zwischen 0 und π in Betracht gezogen werden. Die Flächen bilden eine Wölbung über und unter dieser Ebene und streben an keiner Stelle ins Unendliche, im Gegensatze zu dem Verhalten der Flächen bei inkohärenten Freiheitsgraden, was an der entsprechenden Stelle § 12 erläutert wird. Die aus der Ebene $\psi = \text{konstant} \neq 0$ ausgeschnittenen Kurven schneiden die Parallelen zur ϑ-Achse nach 0 und vor π, erreichen also die beiden Parallelen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$ nicht. Die Elementargebiete werden durch die Flächen $u = u_1$, $u = u_2$, ... begrenzt, das 0te Elementargebiet durch $u = u_1$. Zur Charakteristik der ganzen Rechnung ist folgendes zu sagen: eine Integration mehr bewirkt es, daß die elliptischen Integrale ausgeschaltet werden, indem man mit elementaren Integralen auskommt und im Laufe der Rechnung keiner Vernachlässigung bedarf.

Die Kurve

$$\frac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = A^2 \tag{4}$$

trennt zwei Gebiete der (ϑ, η)-Ebene. Für die Flächen, die wie (ϑ, η)-Ebene außerhalb der Kurve (4) schneiden, muß die Integration bei der Berechnung des von ihnen begrenzten Volumens zwischen 0 und π, bei den innerhalb (4) schneidenden zwischen

$$0 \text{ und } 2 \arcsin \sqrt{\frac{u}{A^2}}$$

ausgeführt werden. Der Kurve (4) selbst entspricht eine Fläche, die das Volumen

$$2\pi \int_{u \leqq A^2} \int \int d\vartheta \, d\psi \, d\eta = 4\pi^2 J A^2$$

einschließt.

Wollen wir das Feld so schwach annehmen, daß die Integration schon an der Grenze des 0ten Elementargebietes zwischen 0 und π ausgeführt werden darf, so muß das Volumen $4\pi^2 J A^2 = 8\pi^2 J m H$ kleiner sein als das Volumen h^2 des 0ten Elementargebietes. Das liefert die Beziehung

$$H < \frac{h^2}{8\pi^2 J m}$$

oder

$$H < 10^6 , \tag{5}$$

im wesentlichen dieselbe Einschränkung, die auch v. Weyssenhoff erhält. Wir bemerken, daß diese Beziehung bei der hier durchwegs benutzten Bezeichnung

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}$$

sich auch so schreiben läßt

$$\frac{m H}{\sigma k T} < 1 . \tag{6}$$

Das durch eine beliebige Fläche u begrenzte Volumen ist

$$G(u) = 2\pi \int\int\int d\vartheta\, d\psi\, d\eta ,$$

$$\left\{ \frac{\eta^2}{2J} + \frac{\psi^2}{2J \sin^2\vartheta} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} < u \right\} ,$$

woraus unter Beachtung der Integrationsgrenzen für ϑ (0 bis π, für $u > A^2$, und 0 bis 2 arc sin $\sqrt{\frac{u}{A^2}}$ für $u < A^2$)

$$\left\{ \begin{aligned} G(u) &= \begin{cases} 8\pi^2 J (u - m H) & u > A^2 \\ \dfrac{2\pi^2 J}{m H} u^2 & u < A^2 \end{cases} \\ d G &= \begin{cases} 8\pi^2 J\, d u & u > A^2 \\ \dfrac{4\pi^2 J}{m H} u\, d u & u < A^2 \end{cases} \end{aligned} \right. \tag{7}$$

Nach dem Quantenansatz muß

$$G(u_n) = 8\pi^2 J (u_n - m H) = n^2 h^2$$

sein, woraus folgt

$$u_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} + m H (n \neq 0) , \qquad u_0 = 0. \tag{8}$$

Unter Benutzung der Formeln (7) und (8) haben wir für die mittlere Energie eines Elementargebietes

$$n \neq 0 : \overline{u_n} = \frac{\int_{u_n}^{u_n+1} u\, dG}{(2n+1)h^2} = 8\pi^2 J \frac{\int_{u_n}^{u_n+1} u\, du}{(2n+1)h^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n^2+n+\tfrac{1}{3}) + mH$$

$$\overline{u_0} = \frac{\int_0^{u_1} u\, dG}{h^2} = \frac{1}{h^2}\left\{\frac{4\pi^2 J}{mH}\int_0^{A^2} u^2\, du + 8\pi^2 J \int_{A^2}^{u_1} u\, du\right\}$$

$$= \frac{4\pi^2 J}{h^2}\left(u_1^2 - \tfrac{4}{3} m^2 H^2\right).$$

Wir haben also die Formel

$$(9) \qquad \begin{cases} n \neq 0 : \overline{u_n} = \sigma k T (n^2 + n + \tfrac{1}{3}) + mH, \\ \overline{u_0} = \tfrac{1}{2}\sigma k T + mH - \dfrac{m^2 H^2}{6\sigma k T}, \\ \text{mit } \sigma = \dfrac{h^2}{8\pi^2 J k T}. \end{cases}$$

Durch Einsetzen in die allgemeinen Formeln erhält man für die thermodynamische Funktion

$$\Psi = kN\left\{-\frac{mH}{kT} - \frac{1}{2}\sigma + \ln\left[e^{\frac{1}{6\sigma}\left(\frac{mH}{kT}\right)^2} + \sum_1^\infty (2n+1)\, e^{-\sigma(n^2+n)}\right]\right\}.$$

Berechnet man daraus die rotatorisch-spezifische Wärme und berücksichtigt man für tiefe Temperaturen die ersten Glieder, so erhält man

$$C_{2R} = N\, 12\, k\, \sigma^2 e^{-2\sigma - \frac{1}{6\sigma}\left(\frac{mH}{\sigma kT}\right)^2}\left[1 + \frac{1}{6}\left(\frac{mH}{\sigma kT}\right)^2 + 144\left(\frac{mH}{\sigma kT}\right)^4\right],$$

und da nach (6)

$$\frac{mH}{\sigma kT}$$

klein ist, so reduziert sich die Formel auf $C_{2R} = N\, 12\, k\, \sigma^2 e^{-2\sigma}$, übereinstimmend mit Planck.

§ 5. Wir gehen zur Berechnung des $\overline{\cos\vartheta}$ über. Man darf wohl sagen, daß die Quantentheorie die klassische statistische Mechanik auch insofern ersetzen und korrigieren kann, indem sie eine allgemeine Vorschrift für die Berechnung be-

liebiger Mittelwerte liefert. Es werden innerhalb eines Elementargebietes einfach Integralmittelwerte genommen, diese mit den zugehörigen Verteilungszahlen multipliziert und die Summe über alle Elementargebiete erstreckt. Diese Vorschrift liefert für den Mittelwert der potentiellen Energie in irgendeinem Elementargebiete

$$(10)\qquad \begin{cases} n \neq 0 : P_n = 2\pi \dfrac{P u_{(n+1)} - P(u_n)}{(2n+1)h^3}, \\ P_0 = \dfrac{2\pi}{h^3} P(u_1), \end{cases}$$

wo

$$P(u) = \int_0^u\int\int A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\, d\vartheta\, d\psi\, d\eta = 2\pi J A^2 (u - \tfrac{1}{3} A^2).$$

Auf Grund von (10) erhalten wir also für

$$(11)\qquad \begin{cases} n \neq 0 : \overline{P_n} = 4\pi^2 J A^2 \dfrac{u_{n+1} - u_n}{(2n+1)h^3} = \dfrac{A^2}{2} = m H, \\ \overline{P_0} = \dfrac{4\pi^2 J A^2}{h^3}(u_1 - \tfrac{1}{3} A^2) = m H - \dfrac{m^2 H^2}{3\sigma k T}. \end{cases}$$

Durch Einsetzen von (11) in die Formel

$$\overline{\cos\vartheta_n} = 1 - \frac{2}{A^2} \cdot \overline{P_n}$$

kommen wir zum folgenden Resultat:

$$(12)\qquad \begin{cases} n \neq 0 : \overline{\cos\vartheta_n} = 0, \\ \overline{\cos\vartheta_0} = \dfrac{m H}{3\sigma k T}, \end{cases}$$

und somit

$$\overline{\cos\vartheta} = \sum_{n=0}^{\infty} \overline{\cos\vartheta_n}\, w_n = \overline{\cos\vartheta_0} \cdot w_0.$$

Die Verteilungszahl w_0 nach der Formel

$$w_n = \frac{p_n e^{-\frac{\overline{u_n}}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{-\frac{u_n}{kT}}} \quad \text{mit} \quad p_n = 2n+1$$

aus (8) berechnet, hat man endgültig

$$\overline{\cos\vartheta} = \frac{mH}{3\sigma kT} \frac{e^{\frac{1}{6}\sigma\left(\frac{mH}{\sigma kT}\right)^2}}{\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-\sigma(n^2+n)}}$$

und für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{Nm}{H}\overline{\cos\vartheta} = \frac{Nm^2}{3kT} \frac{e^{\frac{1}{6}\sigma\left(\frac{mH}{\sigma kT}\right)^2}}{\sigma\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-\sigma(n^2+n)}}. \tag{13}$$

Für hohe Temperaturen (T groß und $\sigma < 1$) wird der Zähler des zweiten Bruches, da er im Exponenten $1/T$ enthält, zu 1. Der Nenner liefert

$$\sigma\int_0^{\infty}(2n+1)e^{-\sigma(n^2+n)}\,dn = \sigma\frac{1}{\sigma} = 1,$$

so daß wir für

$$\chi = \frac{Nm^2}{3kT},$$

also das Curie-Langevinsche Gesetz, erhalten.

Für tiefe Temperaturen (T klein und $\sigma > 1$) dagegen wird der Zähler des zweiten Bruches maßgebend und wird ∞, was in keiner Übereinstimmung mit der Erfahrung und, wie in § 2 erwähnt, der nicht abgekürzten Langevinschen Formel steht. Die Formel (13) zeigt aber sogar für alle Temperaturen im Vergleiche zur statistischen Mechanik einen zu großen Wert.

Solange also bei zwei Freiheitsgraden der Phasenraum nicht durch andere Flächen als Flächen konstanter Energie zerteilt wird, erhalten wir keine sachgemäße Struktur des Phasenraumes; wir müssen somit die beiden Freiheitsgrade als inkohärent betrachten.

§ 6. Wir knüpfen an unsere Energieformel (1) und (2) p. 86 an. Die Phasenbahnen unseres sphärischen Pendels sind dann durch die Hamiltonschen Gleichungen gegeben

$$d\varphi : d\vartheta : d\psi : d\eta = \frac{\psi}{J\sin^2\vartheta} : \frac{\eta}{J} : 0 : \frac{\psi^2\cos\vartheta}{J\sin^3\vartheta} - \frac{A^2}{2}\sin\vartheta. \tag{14}$$

Die in Betracht kommenden Konstanten dieser Differentialgleichungen sind die Energie u und die Projektion $v = \psi$ des Rotationsmomentes auf die Polachse. Dabei beschränken

wir uns nach Planck[1]) nur auf die Hälfte des Phasenraumes, für welche $v = \psi > 0$ ist. Es müssen nun die Anfangsflächen bestimmt werden, an die dann die weiteren Begrenzungsflächen angeschlossen werden. Für die Bestimmung dieser Anfangsflächen ist in den ersten Mitteilungen[2]) von Planck der Standpunkt maßgebend, daß die von vornherein bestehenden Grenzen des Phasenraumes mit zu den Begrenzungsflächen gehören sollen. Formal kommt diese Bestimmung darauf hinaus, die Realitätsgrenze gewisser Wurzeln zu bestimmen oder die Diskriminante einer Gleichung gleich Null zu setzen. Man kann übrigens, wie es Planck später selbst getan hat, diese Ausführung durch Bestimmung gewisser Maxima und Minima ersetzen. Auf einer wenigstens äußerlich prinzipiell anderen Grundlage ist die Ermittlung der Anfangsflächen in den Annalen aufgebaut. Unter allen Bewegungen, die einem gegebenen Modell zugänglich sind, sind hier im voraus gewisse ausgezeichnete zu wählen und die analytische Fassung der Bedingung für die Ausführungsmöglichkeit dieser Bewegungen als Gleichungen der besagten Anfangsflächen zu nehmen. In dieser Formulierung scheint eine gewisse Willkür zu liegen; die Art aber, wie Planck die ausgezeichneten Bewegungen beim Oszillator wählt, zeigt, daß diese Wahl möglichst unmittelbar geschehen soll, d. h. es sollen auffallend sich auszeichnende Merkmale ins Auge gefaßt werden.

Die Bahnen, die ein Pol unseres Modelles auf der Kugeloberfläche beschreibt, sind im allgemeinen doppelt gekrümmte Kurven; es gibt jedoch zwei Arten von Bewegungen, deren Bahn in einer Ebene liegt. Das sind Meridianbewegungen (gewöhnliches Pendeln oder Rotation in einem Meridian) und Parallelkreisbewegungen, bei denen kleine Kreise der Kugeloberfläche parallel der Äquatorebene beschrieben werden. Diese Bewegungen nehmen wir als ausgezeichnete an; denn unter allen doppelt gekrümmten Bahnen zeichnen sich vor allem diejenigen aus, denen die Schraubung abgeht.

Die Bedingung für die Meridianbewegungen ist $\varphi = \text{const}$, somit nach (2) $v = \psi = 0$, und wir haben diese Fläche mit der Anfangsfläche $g' = 0$ zu identifizieren:

(15) $g' = 0$ ist mit $v = 0$ identisch.

1) Planck III, p. 394.
2) Planck II, p. 440.

Die Bedingung für die Ausführungsmöglichkeit der Parallelkreisbewegungen ist $\vartheta = \text{const}$, oder nach (2) $\eta = 0$. Die entsprechende Hamiltonsche Gleichung liefert

$$\frac{\eta}{J}\frac{d\eta}{d\vartheta} = \frac{v^2}{J}\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta} - \frac{A^2}{2}\sin\vartheta = 0.$$

Berücksichtigt man noch die Energiegleichung für $\eta = 0$, so hat man nach Wegschaffung der Nenner aus den Gleichungen

$$v^2\cos\vartheta - \frac{A^2 J}{2}\sin^4\vartheta = 0\,,$$

$$u\sin^2\vartheta - \frac{v^2}{2J} - A^2\sin^2\frac{\vartheta}{2}\sin^2\vartheta = 0$$

ϑ zu eliminieren. Wir setzen $x = \cos\vartheta$ und erhalten, wenn wir nach x ordnen

$$(16)\qquad \begin{cases} x^4 - 2x^3 - \dfrac{2v^2}{A^2 J}x + 1 = 0\,, \\ x^3 + \left(\dfrac{2u}{A^2} - 1\right)x^2 - x - \left(\dfrac{2u}{A^2} - 1\right) + \dfrac{v^2}{A^2 J} = 0, \end{cases}$$

aus welchen Gleichungen x eliminiert werden soll. Man könnte schon auf (16) die klassischen Eliminationsmethoden anwenden; die Rechnung würde aber sehr mühsam werden. Man kann den Weg erheblich abkürzen. Addiert man nämlich die mit $2x$ multiplizierte zweite Gleichung von (16) zu der ersten, so erhält man die Gleichung

$$3x^4 + 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x^3 - 4x^2 - 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x + 1 = 0,$$

die offenbar ± 1 als Wurzeln hat und somit nach Wegschaffung $x^2 - 1$ auf

$$3x^2 + 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x - 1 = 0$$

reduziert wird. Da ± 1 keiner der Gleichungen (16) genügt, haben wir schließlich auszudrücken, daß die beiden Gleichungen

$$(17)\qquad \begin{cases} x^3 + \left(\dfrac{2u}{A^2} - 1\right)x^2 - x - \left(\dfrac{2u}{A^2} - 1\right) + \dfrac{v^2}{A^2 J} = 0\,, \\ 3x^2 + 2\left(\dfrac{2u}{A^2} - 1\right)x - 1 = 0\,.^{1}) \end{cases}$$

mindestens eine gemeinsame Wurzel haben. Die Resultate schreiben wir in der Sylvesterschen Form

1) Man verlangt offenbar dadurch zugleich, daß die erste Gleichung (17) eine Doppelwurzel hat, was aus der mechanischen Bedeutung dieses Polynoms auch ohne weiteres folgt.

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{2u}{A^2}-1 & -1 & -\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)+\frac{v^2}{A^2J} & 0 \\ 0 & 1 & \frac{2u}{A^2}-1 & -1 & -\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)+\frac{v^2}{A^2J} \\ 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2}-1\right) & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2}-1\right) & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2}-1\right) & -1 \end{vmatrix} = 0$$

und nach üblichen Reduktionen

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3}\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)^2+1 & \frac{4}{3}\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)-\frac{3}{2}\frac{v^2}{A^2J} \\ 4\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)-\frac{9}{2}\frac{v^2}{A^2J} & 3\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)^2-\frac{3v^2}{A^2J}\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)+1 \end{vmatrix} = 0$$

erhält man ausgerechnet

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} &\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)^4-\frac{v^2}{A^2J}\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)^3-2\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)^2 \\ &\qquad +\frac{9v^2}{A^2J}\left(\frac{2u}{A^2}-1\right)-\frac{27}{4}\frac{v^4}{A^4J^2}+1=0. \end{aligned}\right.$$

In allen unseren Rechnungen werden wir nur die erste Potenz von A^2 berücksichtigen; dementsprechend lassen wir in der Gleichung (18) nur die Potenzen $1/A^6$ und $1/A^4$ stehen:

$$\left(\frac{2u}{A^2}\right)^4-\frac{v^2}{A^2J}\left(\frac{2u}{A^2}\right)^3-4\left(\frac{2u}{A^2}\right)^3+3\frac{v^2}{A^2J}\left(\frac{2u}{A^2}\right)^2=0.$$

Sammelt man die Glieder mit v auf eine Seite, so erhält man

$$v^2=2Ju\frac{1-2\frac{A^2}{u}}{1-\frac{3}{2}\frac{A^2}{u}},$$

und indem man die Quadratwurzel auszieht und in der Binomialreihe nur die Glieder mit A^2 berücksichtigt,

$$v=\sqrt{2Ju}\left(1-2\frac{A^2}{u}\right)^{1/2}\left(1-\frac{3}{2}\frac{A^2}{u}\right)^{-1/2}=\sqrt{2Ju}\left(1-\frac{A^2}{4u}\right).$$

Dies ist also die Fläche der Parallelkreisbewegungen und somit die zweite Anfangsfläche $g=0$:

(19) $\quad g=0$ ist mit $u'=\sqrt{2Ju}\left(1-\frac{A^2}{4u}\right)-v=0$.
identisch.

§ 7. Nachdem die Anfangsflächen bestimmt sind, müssen wir, um die anderen Begrenzungsflächen an diese anzuschließen, auf zweierlei Weise die Bewegungsfreiheit unseres Modells auf einen einzigen Freiheitsgrad herabsetzen.

Setzen wir zunächst $v = \psi = 0$ für die Meridianbewegungen und führen diese Gleichung als feste Bedingung in unsere Bewegungsgleichungen ein, so erhalten wir

$$(20)\quad \begin{cases} u = \dfrac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2 \dfrac{\vartheta}{2}\,, \\ u' = \sqrt{2Ju}\left(1 - \dfrac{A^2}{4u}\right) \quad \text{also} \quad u = \dfrac{u'^2}{2J} + \dfrac{A^2}{2}\,. \end{cases}$$

(Wie immer ist A^4 bei der Auflösung weggelassen.) Für g haben wir die Bestimmungsgleichung

$$dg = \int_u^{u+du}\!\!\int d\vartheta\, d\eta\,.$$

In dieser Gleichung ersetzen wir die Variable η durch u mit Hilfe der Gleichung

$$\eta^2 = 2J\left(u - A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right),$$

wobei, da die Transformation in η nicht eineindeutig ist und sowohl positive wie negative Werte von η berücksichtigt werden müssen, das Schlußresultat verdoppelt werden muß. Es ist dann

$$dg = 2\int\!\!\int |D|\, d\vartheta\, du$$

mit

$$D = \frac{D(\vartheta, \eta)}{D(\vartheta, u)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \dots & \frac{J}{\eta} \end{vmatrix}^{1)} = \frac{J}{\eta}$$

und somit

$$(21)\quad dg = 2\int_u^{u+du}\!\!\int \frac{J}{|\eta|}\, d\vartheta\, du = 2\,du \int_{\vartheta\,\min}^{\vartheta\,\max} \frac{J}{|\eta|}\, d\vartheta = \frac{2\tau}{J} u'\, du'\,.$$

τ bedeutet die Dauer eines Ausschlages zwischen $\vartheta_{\min}$ und $\vartheta_{\max}$ während einer Bewegung, die zu einem bestimmten u

1) Wir lassen in der Determinante die Stellen, die auf das Schlußresultat keinen Einfluß haben ... unbesetzt.

gehört. $\vartheta_{\min}$ ist immer Null und die tiefste Stelle, die passiert werden muß. Da wir hier die Grenze des 0.0ten Elementargebietes jedenfalls überschritten haben, nehmen wir an, daß $\vartheta_{\max} = \pi$ ist.[1]) Aus (2) und (20) folgt

$$u = \frac{J}{2}\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + A^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

und somit wird

$$\tau = \sqrt{\frac{J}{2u}} \int_0^{\pi} \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - \frac{A^2}{u}\sin^2\frac{\vartheta}{2}}} = 2\sqrt{\frac{J}{2u}} \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{A^2}{u}\sin^2 x}},$$

und indem wir die Entwicklung des elliptischen Integrals

$$\int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1 - c^2 \sin^2 x}} = \frac{\pi}{2}(1 + \tfrac{1}{4}c^2 + \cdots)$$

benutzen, erhalten wir für

$$\tau = \pi\sqrt{\frac{J}{2u}}\left(1 + \frac{A^2}{4u}\right). \tag{22}$$

Setzen wir dieses in (21) ein, indem wir überall u aus (20) durch u' ausdrücken und die Binome entwickeln, so folgt

$$dg = 2\pi\, du'\left(1 - \frac{A^2 J}{2u'^2}\right)\left(1 + \frac{A^2 J}{2u'^2}\right) = 2\pi\, du',$$

welches integriert liefert

$$g = 2\pi u' = 2\pi\left\{\sqrt{2Ju}\left(1 - \frac{A^2}{4u}\right) - v\right\}, \tag{23}$$

und irgendeine Begrenzungsfläche der Schar g wird dann durch

$$g = n\,h \tag{24}$$

bestimmt.

Einfacher erledigt sich der andere Übergang auf einen

1) Die Diskussion der Zulässigkeit dieser Annahme verschieben wir auf das Ende (p. 109). Wir zeigen dann, daß sowohl aus den speziellen Bestimmungen dieser Stelle wie auch aus der allgemeinen Betrachtung der Begrenzungsflächen die schon früher abgeleitete Einschränkung (5) für die Feldstärke herauskommt.

Freiheitsgrad. Wir setzen $u' = 0$ für die Parallelkreisbewegungen und erhalten

$$u = \frac{v^2}{2J} + \frac{A^2}{2},$$

$$dg' = \int_u^{u+du}\int d\varphi\, d\psi = 2\pi\, dv,$$

$$g' = 2\pi v \tag{25}$$

und durch

$$g' = n'h \tag{26}$$

werden die Begrenzungsflächen der Schar g' bestimmt. Da wir zwei inkohärente Freiheitsgrade haben, muß nach Planck das Volumendifferential dG als Produkt der Flächendifferentiale dg und dg' sich darstellen lassen. Wir führen in

$$dG = \int_{g}^{g+dg}\int \int_{g'}^{g'+dg'}\int d\varphi\, d\vartheta\, d\psi\, d\eta$$

statt ψ und η die Variablen g und g' auf Grund von (23) und (25) ein. Da (23) in η nicht eineindeutig ist, muß das Integral verdoppelt werden.

$$dG = 2\int\int\int\int \frac{d\varphi\, d\vartheta\, dg\, dg'}{|\Delta|},$$

mit

$$\Delta = \frac{D(\varphi,\vartheta,g,g')}{D(\varphi,\vartheta,\psi,\eta)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & 2\tau\frac{\eta}{J} \\ 0 & 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} = -4\pi\tau\frac{\eta}{J},$$

da nach (1) und (22)

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = \frac{\partial g}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{\eta}{J}2\pi\sqrt{\frac{J}{2u}}\left(1+\frac{A^2}{4u}\right) = 2\tau\frac{\eta}{J} \text{ ist;}$$

somit

$$dG = 2\,dg\,dg'\int\int \frac{d\varphi\, d\vartheta}{|\Delta|} = \frac{dg\,dg'}{\tau}\int_{\vartheta_{\min}}^{\vartheta_{\max}\,1)} \frac{J}{|\eta|}\,d\vartheta = dg\,dg', \tag{27}$$

wie verlangt.

1) Es könnte hier die Frage aufgeworfen werden, daß das Integral auf eine beliebige (räumliche) Bewegung sich bezieht, dagegen τ für ebene Bewegungen im Meridian berechnet worden ist. Da wir aber die

§ 8. Die Berechnung der Zustandsgrößen gestaltet sich einfach. Auf Grund von (23) und (25) haben wir

$$u = \frac{1}{8\pi^2 J}(g+g')^2 + \frac{A^2}{2}\,,\ ^1)$$

und da in unserem Falle

$$p_{nn'} = [(n+1)-n]\,[(n'+1)-n'] = 1$$

und dann

$$G_{n,n'} = p_{n,n'}\,h^2 = h^2$$

ist, so erhalten wir für die mittlere Energie des n, n'ten Elementargebietes

$$u_{n,n'} = \frac{1}{h^2}\int_{nh,}^{(n+1)h,}\int_{n'h}^{(n'+1)h} u\,dg\,dg' = \frac{1}{h^2}\int_{nh}^{(n+1)h}\int_{n'h}^{(n'+1)h}\left\{\frac{1}{8\pi^2 J}(g+g')+\frac{A^2}{2}\right\}dg\,dg'$$

$$= \sigma k T\left\{\left(n^2+n+\frac{1}{3}\right)+2\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(n'+\frac{1}{2}\right)\right.$$

$$\left.+\left(n'^2+n'+\frac{1}{3}\right)\right\}+\frac{A^2}{2} \quad \text{bei} \quad \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}\,,$$

wo σ in Übereinstimmung mit Ehrenfest, Holm, Planck und Ratnowsky den Zahlenfaktor 8 enthält.

Da der Ausdruck in der Klammer im wesentlichen ein vollständiges Quadrat ist, erhält man endgültig

$$\overline{u_{n,n'}} = \tfrac{1}{3}\sigma k T + \sigma k T(n+n'+1)^2 + m H \tag{28}$$

Beziehung $dG = dg\,dg'$ nur bei Ausrechnung der rotatorisch-spezifischen Wärme gebrauchen werden und bei den Rotationen alle Bahnen eben und keine ausgezeichnet ist, fällt für uns die Frage weg. Die Beziehung gilt übrigens näherungsweise im Falle schwacher Felder, die hier ausschließlich in Frage kommen.

1) Wir bemerken, daß auf Grund dieser Formel die Schnittkurve einer g-Fläche mit einer g'-Fläche eine Kurve konstanter Energie ist. Dagegen verändert sich offenbar (vgl. § 13, p. 113) längs dieser Kurve der Wert von ϑ, was bewirkt, daß bei der Berechnung des $\overline{\cos\vartheta}$ die vorige Methode mit Benutzung der Flächendifferentiale $dg\,dg'$ nicht ohne weiteres anwendbar ist. Was das eventuelle Bedenken betrifft, daß dg innerhalb des 0,0ten Elementargebietes nicht benutzt werden darf, so ist dies für die rotatorisch-spezifische Wärme und die Zustandsgrößen ohne Belang. Dagegen ist dieser Umstand bei der Berechnung von $\overline{\cos\vartheta}$ wesentlich, wo aber die Rechnung nach dem Gesagten ohnehin direkt sein muß.

und daraus für die Verteilungszahlen

$$(29) \qquad w_{n,n'} = \frac{e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}} .$$

Die thermodynamische Funktion

$$\Psi = -\frac{F}{T} = S - \frac{U}{T}$$

wird

$$(30) \qquad \Psi = Nk\left\{-\frac{mH}{kT} - \frac{1}{6}\sigma + \ln \sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}\right\}$$

und daraus die rotatorisch-spezifische Wärme

$$(I) \qquad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}\left(\ln \sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}\right) .$$

Gruppieren wir die Glieder der Doppelreihe diagonalenweise, so erhalten wir (da es für $n + n' + 1 = m$, m Glieder gibt) die einfachere Formel

$$(II) \qquad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}\left(\ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}\right) .$$

§ 9. Diese Formel erinnert an den Ausdruck

$$C_R = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}\left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma n^2}\right) ,$$

den **Ehrenfest** für die rotatorisch-spezifische Wärme eines Freiheitsgrades berechnete. — Der von **Planck** aus der freien Geraden berechnete Ausdruck läßt sich folgendermaßen schreiben

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}\left\{\ln \sum_{n=0}^{\infty}\left(n + \frac{1}{2}\right) e^{-\sigma\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}\right\}$$

und zeigt also im wesentlichen denselben Bau wie Formel (II). Führen wir in (II) die Differentiation aus und berücksichtigen hier bei hinreichend tiefen Temperaturen (σ groß) die ersten Glieder, so erhalten wir

$$(31) \qquad C_{2R} = N 18\, k\sigma^2 e^{-3\sigma} .$$

Das ist (abgesehen von der Zusammensetzung der Konstanten σT) das Doppelte des Ausdruckes, den **Epstein** aus der Behandlung des allgemeinen Kreiselproblemes nach der von ihm und

Schwarzschild ausgebildeten Methode erhält. Dies setzt voraus, daß sich für hohe Temperaturen der richtige Äquipartitionswert zweier Freiheitsgrade Nk ergibt. In der Tat, da man für hohe Temperaturen (σ klein) die Summation durch Integration [1]) ersetzen kann, erhalten wir

$$\sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}\,dn\,dn' ,$$

und mit Hilfe der Transformation

$$n = r\sin\vartheta, \qquad n'+1 = r\cos\vartheta,$$

$$\lim_{\Theta=\frac{\pi}{2},\ r=\infty} \int_0^{\Theta} d\vartheta \int_{1/\cos\vartheta}^{r} e^{-\sigma r^2(1+\sin 2\vartheta)}\, r\,dr$$

$$= \frac{1}{2\sigma}\left\{\int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{1+\sin 2\vartheta}\, e^{-\sigma\frac{1+\sin 2\vartheta}{\cos^2\vartheta}} - \lim_{\Theta=\frac{\pi}{2},\ r=\infty} \int_0^{\Theta} \frac{d\vartheta}{1+\sin 2\vartheta}\, e^{-\sigma r^2(1+\sin 2\vartheta)}\right\}$$

und da das zweite Integral

$$< \frac{\pi}{2} e^{-\sigma r^2}$$

ist und deshalb mit $r \to \infty$ gegen Null konvergiert

$$= \frac{1}{2\sigma}\int_0^{\infty} \frac{du}{(1+u)^2}\, e^{-\sigma(1+u)^2} = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}}\int_{\sqrt{\sigma}}^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{x^2}\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}}\left(\frac{e^{-\sigma}}{\sqrt{\sigma}}\right.$$

$$\left. - 2\int_{\sqrt{\sigma}}^{\infty} e^{-x^2}\,dx\right) = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}}\left(\frac{e^{-\sigma}}{\sqrt{\sigma}} - \sqrt{\pi}\right) = \frac{1}{2\sigma}\left(e^{-\sigma} - \sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}\right)$$

$$= \frac{1}{2\sigma}\left(1 - \sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2} - \sigma\cdots\right) = \frac{1}{2\sigma} \quad (32)$$ [2])

1) Diese Art der Grenzwertbestimmung ist zwar mathematisch einwandsfrei, steht aber solchen Hilfsmitteln gegenüber, wie die Transformationsformel der Thetafunktionen, weit zurück. Man erhält hier immer das erste Glied richtig; wir kommen im nächsten Paragraphen darauf zurück.

2) Noch einfacher folgt dies aus (II), wo man sofort aus dem Integral

$$\int_1^{\infty} n\, e^{-\sigma n^2}\,dn = \frac{1}{2\sigma}\, e^{-\sigma} = \frac{1}{2\sigma}$$ hat.

und daraus

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}(-\ln 2\sigma) = Nk\,.$$

Der Ausdruck für tiefe Temperaturen stimmt mit den Euckenschen Messungen völlig überein bei $\sigma T = 190$[1]), da dieser bei jener Annahme dem Ehrenfestschen Ausdrucke $N2k\sigma^2 e^{-\sigma}$ mit $\sigma T = 570$ zahlenmäßig genau gleichkommt. Somit gehen diese Ausdrücke, wie früher bemerkt, nicht auseinander, wie es bei Planck und Holm-v. Weyssenhoff der Fall ist. Daraus würde sich als Trägheitsmoment für das Wasserstoffmolekül

$$J_{H_2} = 2{,}12 \cdot 10^{-41}$$

Der strenge Beweis dieser Beziehung

$$\sigma \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \xrightarrow{\sigma} \int_0^{\infty} e^{-x^2} x\,dx = \tfrac{1}{2}$$

wird etwa so geführt. Es ist

$$\sigma \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} (n\sqrt{\sigma})\, e^{-(n\sqrt{\sigma})^2} \sqrt{\sigma}$$

$$= \sum_{n\sqrt{\sigma} \leqslant p} (n\sqrt{\sigma})\, e^{-(n\sqrt{\sigma})^2} \sqrt{\sigma} + \sum_{n\sqrt{\sigma} > p} \frac{n\sqrt{\sigma}}{e^{(n\sqrt{\sigma})^2}} \sqrt{\sigma} = \sum_1 + \sum_2 .$$

Nun ist

$$\sum\nolimits_2 < \sum_{n\sqrt{\sigma} > p} \frac{n\sqrt{\sigma}\sqrt{\sigma}}{n^2 (\sqrt{\sigma})^2} = \sum_{n\sqrt{\sigma} > p} \frac{1}{n^2\sqrt{\sigma}} < \sum_{n\sqrt{\sigma} > p} \frac{1}{n(n-1)\sqrt{\sigma}}$$

$$= \sum_{n\sqrt{\sigma} > p} \left(\frac{1}{(n-1)\sqrt{\sigma}} - \frac{1}{n\sqrt{\sigma}} \right) < \frac{1}{p - \sqrt{\sigma}} ,$$

was nur durch große p, für alle noch so kleine σ, klein wird. Wählt man p noch so groß, daß

$$\int_0^{p} e^{-x^2} x\,dx \quad \text{nahe} \quad \int_0^{\infty} e^{-x^2} x\,dx$$

liegt, so wird dann beim so gewählten festen p die erste Summe Σ_1 durch hinreichend kleine σ nahe

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} x\,dx = \tfrac{1}{2} .$$

1) Vgl. P. S. Epstein, p. 402, l. c.

CORNELL UNIVERSITY LIBRARY

ergeben. Zum Vergleich stellen wir die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte des Trägheitsmomentes für das Wasserstoffmolekül zusammen:

Nernst $8{,}56 \cdot 10^{-41}$; Einstein-Stern $1{,}47 \cdot 10^{-41}$; Holm $1{,}36 \cdot 10^{-41}$; Ehrenfest $0{,}69 \cdot 10^{-41}$; Ratnowsky $0{,}89 \cdot 10^{-41}$; v. Weyssenhoff $0{,}34 \cdot 10^{-41}$.

§ 10. Wir müssen noch den sonstigen Verlauf der Kurve in bezug auf die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten prüfen und unter anderem untersuchen, auf welche Weise unsere Kurve sich dem Äquipartitionswerte nähert und ob sie gleich der Ehrenfestschen einen Buckel besitzt.

Die Formel (II) hat nach Ausführung der Differentiationen die Gestalt

$$\text{(III)}\quad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{e^{-5\sigma}}{(e^{-\sigma} + 2e^{-4\sigma} + \cdots)^2}(18 + 192e^{-5\sigma} + 150e^{-8\sigma} \ldots)$$

mit $\sigma T = 190$, d. h. mit $\sigma = \frac{190}{T}$ (das nächste Glied ist $e^{-12\sigma}$) ist aber nur gut brauchbar für nicht zu hohe Temperaturen; jedenfalls kann man diese Formel unbedenklich bis $T = 200°$ für die Berechnung benutzen. Für sehr hohe Temperaturen muß man sich nach einem andern Ausdruck umsehen. Die weiteren Glieder von (32) darf man, wie in der Fußnote 1, p. 100 angeführt, nicht benutzen, da sie bei der Grenzwertbestimmung mit Hilfe eines Integrals oft rein zufällig sind.

Ehrenfest und v. Weyssenhoff haben zwecks Herstellung einer für hohe Temperaturen gut konvergenten Reihe die Transformationsformel der Thetafunktionen benutzt. Da aber unsere Formel (II) unter dem Logarithmus eine Reihe enthält, die keine Thetareihe ist, sind diese Formeln und das Prinzip der Transformation nicht anwendbar. Man kann aber bei kleinem σ in (II) n durch

$$\text{(33)}\quad \frac{e^{n\sigma} - 1}{\sigma}\ ^{1})$$

1) Dasselbe Verfahren ist auch auf die in der Planckschen Formel auftretende Reihe anwendbar. Es liegen zwar gegen die Anwendung dieser Substitution ernstliche Bedenken vor. Die Bestimmung des Annäherungscharakters dem Äquipartitionswerte scheint aber damit nicht belastet zu sein. Die Rechnungsresultate, die bei uns im Bereiche von $250° - 450°$ liegen, scheinen trotz dieser Bedenken doch dem wirklichen Sachverhalt zu entsprechen.

ersetzen. Man erhält dann eine Differenz zweier Thetafunktionen

$$\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} = \frac{1}{\sigma}\left\{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n^2-n)} - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma n^2}\right\},$$

$$= \frac{1}{2\sigma}\left\{1 + e^{\frac{\sigma}{4}}\,\vartheta\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}\\ 0\end{bmatrix}(0)_{-\sigma} - \vartheta\begin{bmatrix}0\\ 0\end{bmatrix}(0)_{-\sigma}\right\},^{1)}$$

$$= \frac{1}{2\sigma}\left\{1 + e^{\frac{\sigma}{4}}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\,\vartheta\begin{bmatrix}0\\ -\frac{1}{2}\end{bmatrix}^{(0)}_{-\frac{\pi^2}{\sigma}} - \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\,\vartheta\begin{bmatrix}0\\ 0\end{bmatrix}^{(0)}_{-\frac{\pi^2}{\sigma}}\right\},^{2)}$$

$$= \frac{1}{2\sigma}\left\{1 + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\left(e^{\frac{\sigma}{4}} - 1\right) + 2\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}n^2}\left[(-1)^n e^{\frac{\sigma}{4}} - 1\right]\right\}.^{3)}$$

Setzt man diesen Ausdruck in (II) ein, so erhält man nach den Differentiationen und gehörigen Vernachlässigungen die Formel

$$\text{(IV)}\quad \begin{cases} C_{2R} = Nk\left\{1 - \frac{\sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}}{16} + \frac{\sqrt{\pi}}{128}\left(\frac{\pi}{2} + 3\right)\sigma^{3/2} - \frac{\pi}{256}\left(\frac{\pi}{2} + 4\right)\sigma^2 \right. \\ \quad + \frac{\sqrt{\pi}}{512}\left(\frac{3}{8}\pi^2 + \frac{15}{4}\pi + 5\right)\sigma^{5/2} - \frac{\pi}{1024}\left(\frac{1}{4}\pi^2 + 3\pi + 7\right)\sigma^3 \ldots \\ \quad \left. - \frac{4\pi^2\sqrt{\pi}}{\sigma^{5/2}}(\pi^2 - 3\sigma)\,e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}} \ldots\right\}. \end{cases}$$

mit

$$\sigma = \frac{190}{T}.$$

Diese Formel ist dann für die Temperaturen T hinreichend über 190° gut brauchbar. Es zeigt sich, daß die rotatorisch-spezifische Wärme für hohe Temperaturen dem Äquipartitionswerte aufsteigend zustrebt, übereinstimmend mit allen bisher erhaltenen Formeln.

---

1) A. Krazer, Lehrb. d. Thetafunktion. Leipzig, Teubner 1903. p. 30.

2) l. c. p. 98.

3) Wir sehen daraus, daß das erste Glied $^1/_2\,\sigma$, welches wir durch das Integralverfahren gewonnen haben, sicher richtig war, obwohl die weiteren einen rein zufälligen Charakter haben.

Fig. 1 stellt das Bild der Kurve neben der experimentellen Euckenschen[1]), der von Ehrenfest[2]) berechneten und der v. Weyssenhoffschen[3]) Kurve dar. Man ersieht aus der Figur, daß die Kurve bis 250°, bei welcher Temperatur die Ehrenfestsche eine Erhebung hat, sich sehr gut der experimentellen anschließt, verläuft aber von da an etwas flacher wie die Euckensche, außerordentlich langsam ansteigend, allen Vermutungen entsprechend.

Möglicherweise würde die direkt für zwei Freiheitsgrade berechnete Plancksche Formel ebenfalls einen befriedigenderen

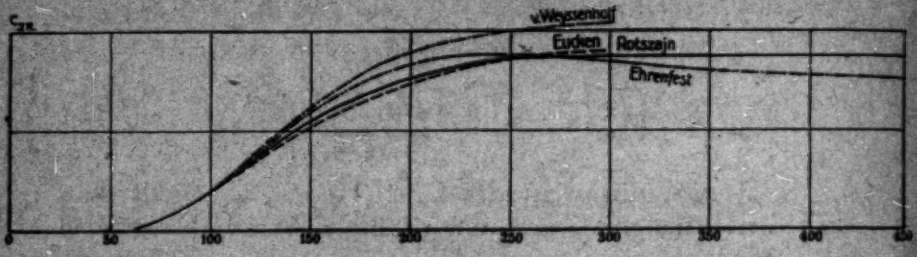


Fig. 1.

Verlauf zeigen als die verdoppelten Ausdrücke für einen Freiheitsgrad (Ehrenfest und Holm-v. Weyssenhoff). Da aber die v. Weyssenhoffsche Kurve von vornherein das Bestreben hat, zu hoch zu steigen, und die Plancksche Formel schon für tiefe Temperaturen einen noch größeren Wert als die verdoppelte Holm-v. Weyssenhoffsche liefert, ist es anzunehmen, daß der Verlauf, im Gegensatze zu demjenigen der hier berechneten Kurve, doch viel zu wünschen übrig lassen würde.

Die hier gegebene direkte Ableitung der rotatorisch-spezifischen Wärme zweier Freiheitsgrade dürfte der erste Versuch sein, diese auf Grund der Planckschen Erweiterung der Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade unter Annahme der Inkohärenz durchzuführen. Denn nach der Quantentheorie ist bei einer frei-rotierenden starren Geraden kein Anlaß vorhanden, die Freiheitsgrade als inkohärent zu be-

1) A. Eucken, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. p. 148. 1912.

2) P. Ehrenfest, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 456. 1913.

3) J. v. Weyssenhoff, l. c. p. 289.

trachten. Nur die Einführung des Feldes bewirkt, daß beide Freiheitsgrade voneinander getrennt werden. Unter den Kurven, die durch Anwendung einer konsequenten Ausrechnung (ohne Zusatzannahmen) auf Grund der Quantentheorie erhalten worden sind, schließt sich die hier mitgeteilte am besten der aus den Euckenschen Messungen entstandenen an (Planck hat den Verlauf seiner Kurve nicht mitgeteilt; darüber vgl. p. 104). Andererseits entsteht aus der Möglichkeit zweier verschiedener Betrachtungsweisen eine Quelle für die Nichteindeutigkeit der Resultate, die auf Grund der erweiterten Quantentheorie erhalten werden können, was bei einem Freiheitsgrade nicht der Fall ist. Führt man nämlich hier das Feld ein, so ist man gezwungen, die Inkohärenz anzunehmen und einen wesentlich anderen Weg einzuschlagen. Es ist dann kein Übergang zu frei-rotierenden Geraden mehr möglich, da der Grenzwert der Formel bei $A^2 = 0$ ein neues Resultat liefert.[1]) Der Vergleich der Planckschen und der hier abgeleiteten Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme hat uns gezeigt, daß die letzte viel bessere Resultate liefert, was darauf hinzuweisen scheint, daß man immer die Freiheitsgrade womöglich inkohärent anzunehmen hat.

§ 11. Wir wollen noch aus unseren Ergebnissen den Rotationsanteil der Entropie zweiatomiger Gase für hohe Temperaturen berechnen. Zunächst haben wir als die allgemeine Formel für die Entropie

$$(34)\quad \left\{ S = Nk \left\{ \sigma \frac{\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}} + \ln \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} \right\}^2 . \right.$$

1) Vgl. Epstein, l. c. p. 399 oben, analoge Bemerkung.

2) Dieser Ausdruck läßt sich übrigens auf dieselbe Weise wie (I) durch Diagonalensummierung mit einfachen Reihen folgendermaßen schreiben:

$$S = Nk \left(\sigma \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 e^{-\sigma n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}} + \ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \right) .$$

Für hohe Temperaturen (σ klein), wo man die Summen durch Integrale ersetzen kann, haben wir unter Benutzung der analogen Rechnung wie im Falle der rotatorisch-spezifischen Wärme

$$S = Nk\left\{\frac{2\sigma^2}{1-\sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}}\int_0^\infty\int_0^\infty (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2}\,dn\,dn' - \ln 2\sigma\right\}$$

und da analog, wie oben

$$\int_0^\infty\int_0^\infty (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2}\,dn\,dn'$$

$$= \frac{1}{2\sigma^2}\left\{\int_0^{\pi/2}\frac{d\vartheta}{1+\sin 2\vartheta}\,e^{-\sigma\frac{1+\sin 2\vartheta}{\cos^2\vartheta}}\left[1+\sigma\frac{1+\sin 2\vartheta}{\cos^2\vartheta}\right]\right\}$$

$$= \frac{1}{2\sigma^2}\left\{\int_0^\infty \frac{du}{(1+u)^2}\,e^{-\sigma(1+u)^2} + \sigma\int_0^\infty e^{-\sigma(1+u)^2}\,du\right\}$$

$$= \frac{1}{2\sigma^2}\left\{e^{-\sigma} - \sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2} + \sqrt{\sigma}\int_{\sqrt{\sigma}}^\infty e^{-x^2}\,dx\right\} = \frac{1}{2\sigma^2}\left(1-\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\sigma^{1/2}\ldots\right)^{1)}$$

ist, erhalten wir endgültig

$$(35)\quad \left\{\begin{aligned} S &= Nk\left\{\frac{1-\frac{\sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}}{2}}{1-\sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}} - \ln 2\sigma\right\} = Nk\left(1+\frac{\sqrt{\pi}\,\sigma^{1/2}}{2} - \ln 2\sigma\right)\\ &= Nk\ln\frac{e}{2\sigma} = Nk\ln\frac{4\pi^2 JkTe}{h^2}, \end{aligned}\right.$$

Für hohe Temperaturen hat man dann

$$\sum_{n=1}^\infty n^3 e^{-\sigma n^2} = \int_1^\infty n^3 e^{-\sigma n^2}\,dn = \frac{e^{-\sigma}}{2\sigma^2}(1+\sigma),$$

und unter Berücksichtigung der Fußnote 2, p. 100, kommt man noch einfacher zu demselben Resultat wie im Text. Man sieht auch hier, daß die Glieder, die nach $\frac{1}{2\sigma^2}$ bei den Ausrechnungen folgen, rein zufällig sind.

1) Das zweite Integral ist hier kleiner als

$$\frac{\pi}{2}(1+2\sigma r^2)\,e^{-\sigma r^2}$$

und konvergiert mit $r=\infty$ gegen 0.

während bei Tetrode, Planck und Ratnowsky im Zähler unter dem Logarithmus statt 4, 8 steht.[1]) Man muß aber bedenken, daß Planck mit kohärenten Freiheitsgraden und Ratnowsky auf Grund der Hypothese der Eigenenergie mit ungetrennten Variablen gerechnet haben. Dieser Unterschied im Zahlenfaktor kann deshalb auf die Annahme der Inkohärenz der Freiheitsgrade zurückgeführt werden. Andererseits kommt es doch schließlich auf die zahlenmäßige, nicht bloß auf die formale Übereinstimmung an. Jeder der oben zitierten Autoren ist nämlich genötigt, damit seine Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme mit den Euckenschen experimentellen Resultaten für Wasserstoff im Einklang steht, für

$$\sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}$$

einen anderen Wert anzunehmen. So muß Planck, da seine Formel von der Holmschen wenig abweicht, $\sigma T = 285$, Ratnowsky, da er eine dem Bau nach mit der Nernstschen übereinstimmende Formel erhält, $\sigma T = 450$ annehmen, bei uns aber, wie oben bemerkt, $\sigma T = 190$ gesetzt werden muß. Zahlenmäßig erhalten wir für Wasserstoff bei hohen Temperaturen

$$Nk \ln \frac{Te}{380},$$

während die genannten Autoren Planck

$$Nk \ln \frac{Te}{285},$$

Ratnowsky

$$Nk \ln \frac{Te}{450}.$$

Der Wert 380 ist ungefähr das Mittel der beiden anderen Werte.

§ 12. Um noch die früher erwähnte Diskussion p. 96 über die durch die gewählte Struktur bedingte Einschränkung der Feldstärke nachzuholen und eine Grundlage für die direkte Berechnung von $\overline{\cos\vartheta}$ zu gewinnen, müssen wir uns über die Form der Begrenzungsflächen und die Gestalt der Elementargebiete die nähere Rechenschaft geben. Wie schon am Anfang

1) Übrigens ist der Unterschied, da der Faktor 4 oder 8 unter dem Logarithmus vorkommt, unbedeutend.

gesagt, bedienen wir uns dabei des drei dimensionalen ϑ, ψ, η-Raumes unter Weglassung der Koordinate φ, die in unseren Gleichungen nicht vorkommt.

Wir wollen zunächst die Fläche g untersuchen, und dazu müssen wir die Gleichung (28)

$$g = 2\pi \left\{ \sqrt{2Ju}\left(1 - \frac{A^2}{4u}\right) - \psi \right\}$$

nach η auflösen. Es ergibt sich wie früher (p. 98), wenn man vorher nach der Energie auflöst

$$(36)\quad \begin{cases} \eta^2 = -\operatorname{cotg}^2\vartheta \cdot \psi^2 + \frac{g}{\pi}\psi + \frac{g^2}{4\pi^2} + A^2 J\cos\vartheta \\ \text{oder} \\ \eta^2 + \operatorname{cotg}^2\vartheta \cdot \psi^2 - \frac{g}{\pi}\psi - \frac{g^2}{4\pi^2} - A^2 J\cos\vartheta = 0\,. \end{cases}$$

Unsere Begrenzungsflächen g sind vollständig bestimmt, wenn wir z. B. ihre Schnittkurven mit allen Ebenen $\vartheta = \text{const}$ angeben, die hier am leichtesten zu untersuchen sind. Um aber ein möglichst klares Bild zu gewinnen, wollen wir noch die Schnittkurven mit den Ebenen $\psi = 0$ und $\eta = 0$ in Betracht ziehen.

Was die Schnittkurven $\psi = 0$ (η, ϑ-Ebene) anbetrifft, so erhält man, wenn man in (36) $\psi = 0$ setzt

$$(37)\qquad \frac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{g^2}{8\pi^2 J} + \frac{A^2}{2}\,.$$

Diese Kurven sind der Form nach mit denjenigen, die bei v. Weyssenhoff (also im Falle eines Freiheitsgrades) die Begrenzungsschar bilden, identisch. Nur ist hier die erste Kurve $g = 0$ nicht der Ursprung des Koordinatensystems, sondern nach (37)

$$(37a)\qquad \eta = \pm A\sqrt{J}\sqrt{\cos\vartheta}\,.$$

Wir sehen, daß diese Kurve bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ endigt. Soll auf der ersten äußeren Begrenzungsfläche $g = h$, wie wir es früher angenommen haben, die Integration nach ϑ zwischen 0 und π ausgeführt werden, so muß die Gleichung

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{h^2}{8\pi^2 J A^2} + \frac{1}{2}$$

in ϑ keine reellen Wurzeln haben, und dies erfordert

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J A^2} > \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad H < \frac{h^2}{8\pi^2 J m},$$

also wieder die frühere Beziehung (5). Für die Schnittkurven $\eta = 0$ erhalten wir aus (36) durch Auflösen einer quadratischen Gleichung, von der wir nur eine Wurzel brauchen können

$$(38) \quad \psi = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin\vartheta}{\cos^2\vartheta} \left(g \sin\vartheta + \sqrt{g^2 + 4\pi^2 J A^2 \cos^2\vartheta}\right).$$

Diese Kurven haben für $\vartheta = 0$ oder $\vartheta = \pi$, den Ordinatenwert $\psi = 0$, geben also sämtlich durch die Punkte $\vartheta = 0$, $\vartheta = \pi$, der ϑ-Achse, wenn der Ausdruck unter der Wurzel nicht negativ wird. Dies wird schon für die Fläche $g = h$ sicher der Fall sein, wenn der Radikand bei $\vartheta = \pi$ noch positiv ist, also bei $h^2 - 4\pi^2 J A^2 > 0$, woraus wieder die Beziehung (5) folgt.

Für die Fläche $g = 0$ erhalten wir als Schnittkurve wieder nicht den Ursprung des Koordinatensystems, sondern die Kurve

$$(38a) \quad \psi = A\sqrt{J} \frac{\sin\vartheta}{\sqrt{\cos\vartheta}},$$

die auch, wie (37a), bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ endigt; bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ wird in (38) $\psi = \infty$ und alle Kurven sind an dieser Stelle zerrissen, was bei kohärenten Freiheitsgraden nicht der Fall ist.

Die Schnittkurven mit den Ebenen $\vartheta = \text{const}$ sind nach (36) im allgemeinen Ellipsenbögen, deren Mittelpunkt M und Achsen a, b durch folgende Formeln gegeben sind:

$$(39) \quad \begin{cases} M\left(\eta = 0,\ \psi = \frac{g}{2\pi} \operatorname{tg}^2\vartheta > 0\right), \\ \psi\text{-Achse: } a = |\operatorname{tg}\vartheta| \sqrt{\frac{g^2}{4\pi^2} \frac{1}{\cos^2\vartheta} + A^2 J \cos\vartheta}, \\ \eta\text{-Achse: } b = \sqrt{\frac{g^2}{4\pi^2} \frac{1}{\cos^2\vartheta} + A^2 J \cos\vartheta}, \\ \frac{b}{a} = |\operatorname{cotg}\vartheta|. \end{cases}$$

Speziell wird diese Ellipse bei $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ zu einem Kreis mit dem Radius

$$r = \sqrt{\frac{g^2}{2\pi^2} + \frac{A^2 J}{\sqrt{2}}}$$

und bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ zu der Parabel

$$\eta^2 = \frac{g}{\pi}\left(\psi + \frac{g}{4\pi}\right),$$

die die Gerade

$$\eta = 0, \quad \vartheta = \frac{\pi}{2}$$

zur Achse hat und deren Brennpunkt auf der ϑ-Achse liegt.

Wir können noch hinzufügen, daß die Schnittkurven $\psi = \text{const} \neq 0$ auf Grund von (36) an die ϑ-Werte 0 und π nicht heranreichen und sonst geschlossen sind.

Was die Flächen g' betrifft, so sind es der (ϑ, η)-Ebene parallele Ebenen.

Diese Auseinandersetzung gibt uns den Aufschluß über die Gestalt der Begrenzungsflächen, die in unseren Figuren dargestellt sind.

Selbstredend müssen die Zeichnungen qualitativ aufgefaßt werden, da die wirklichen Kurven infolge der Kleinheit der Koeffizienten außerordentlich flach und nahe zueinander verlaufen. Außerdem muß man sich in den Figg. 3 und 4 die Kurven an der (ψ, ϑ)-Ebene gespiegelt denken.

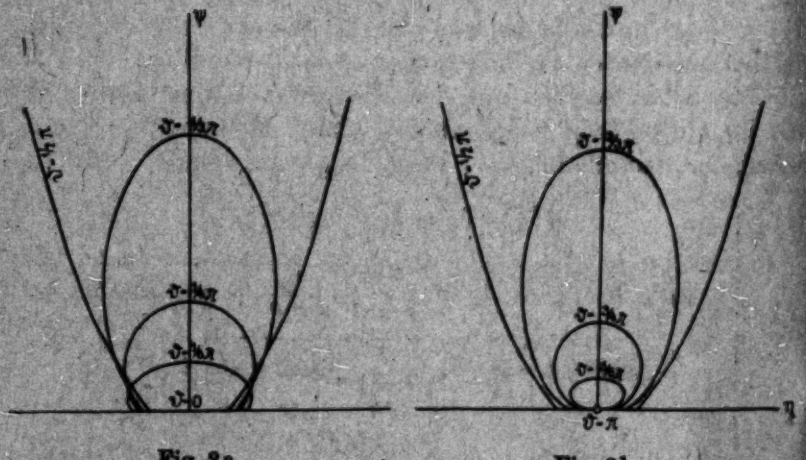


Fig. 2a. Fig. 2b.

Fig. 2 stellt die Schnittkurven einer Fläche g mit den Ebenen $\vartheta = \text{const}$ dar. Sie ist für die Fläche $g = 2\pi A\sqrt{J}$ gezeichnet worden. Die Schnittkurven mit den anderen

Flächen g haben denselben Charakter, nur daß die Fig. 2b nicht mit einem Punkte, sondern wie Fig. 2a mit einer Strecke abschließt. Der Wert ϑ, zu welchem jede der Kurven gehört, ist jedesmal auf dieser angemerkt. In Fig. 3 sind die Schnittkurven verschiedener Flächen g mit den Ebenen $\psi = 0$

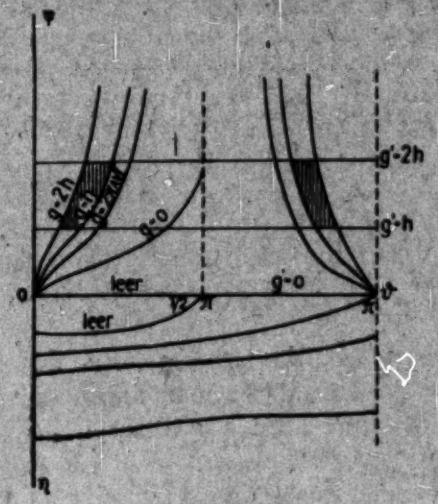


Fig. 3a.

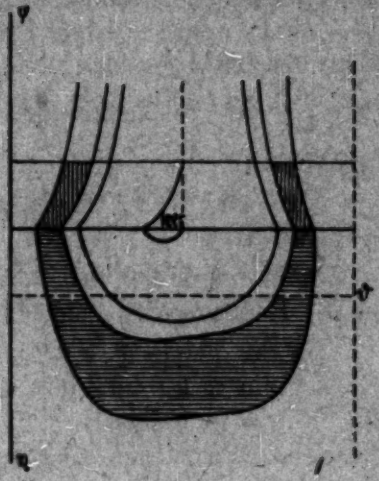


Fig. 3b.

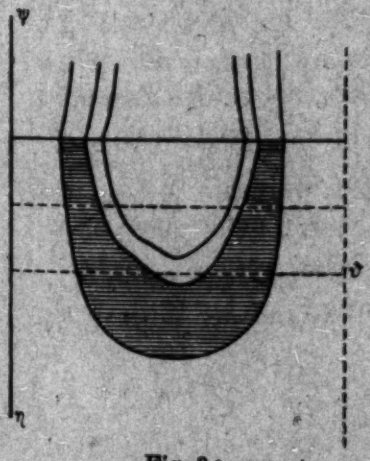


Fig. 3c.

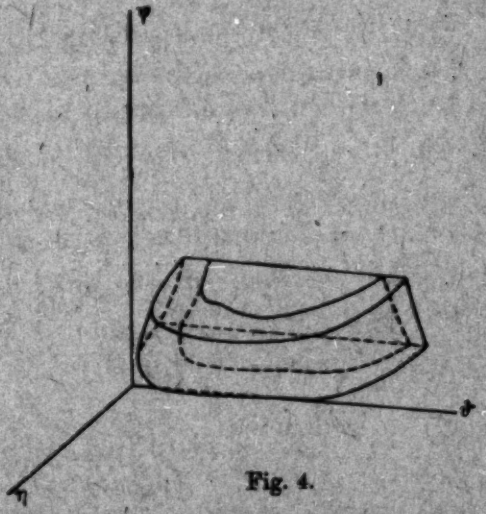


Fig. 4.

und $\vartheta = 0$ dargestellt, sodann mit zwei verschiedenen Ebenen $\psi = \text{const}$, nämlich den Begrenzungsflächen $g' = h$ und $g' = 2h$. Die letzten Kurven sind, wie schon erwähnt, Kurven kon-

stanter Energie. Die zu dem Elementargebiete (1, 1) gehörenden Ausschnitte sind nur auf den Figg. 3 schraffiert. Die Form dieses Elementargebietes ist sodann mit Hilfe der Fig. 2 leicht zu erkennen und ist in Fig. 4 räumlich dargestellt.

Die (η, ϑ)-Ebene ist die Fläche $g' = 0$ der Meridianbewegungen. Die Schnittkurven $\psi = 0$ und $\eta = 0$ der Fläche $g = 0$ der Parallelkreisbewegungen sind durch die Gleichungen (37a) und (38a) gegeben. Beide endigen, wie schon bemerkt, bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$; die Parallelkreisbewegungen $\vartheta = \text{const}$ entsprechen also den Werten

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2},$$

was wohl begreiflich ist, wenn man bedenkt, daß das Feld in der Richtung der Polachse wirkt.

Da die Fläche $g = 0$ nicht ein Punkt ist, hat unser Zustandsraum $\psi > 0$ und $0 < \vartheta < \pi$ ein Loch, das durch die Fläche $g = 0$ begrenzt ist. Es sind also, physikalisch gesprochen, verschiedene Zustände ausgeschlossen. Von den zu den Meridianbewegungen gehörenden Zuständen sind z. B. alle diejenigen außer Betracht gelassen, die einer Energie kleiner als mH entsprechen. Da mH die potentielle Energie bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist, können die Bahnkurven, die von irgendeinem dieser ausgeschlossenen Zustandspunkte ausgehen, nie zu den Zuständen mit $\vartheta > \frac{\pi}{2}$ führen, weil die Moleküle an dieser Stelle ihre sämtliche kinetische Energie einbüßen würden. Es sind also unter den Meridianbewegungen diejenigen ausgeschlossen, bei welchen die Stelle $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ nicht passiert werden kann.

Das Volumen des Loches ist auf Grund der Formel (39), wenn man dort $g = 0$ setzt,

$$\frac{1}{2}\pi A^3 J \int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{\pi}{2} A^3 J$$

und ist also von der Größenordnung 10^{-55}, während das 0,0te Elementargebiet gleich allen anderen das Volumen h^2 von der Größenordnung 10^{-53} besitzt. Die Lücke ist jedenfalls hundert-

mal kleiner als das 0,0te Elementargebiet und kann folglich nur in diesem ausgeprägt sein.[1])

§ 13. Nachdem im vorigen die Gestalt der Elementargebiete abgeklärt ist, gehen wir zur Berechnung der Suszeptibilität über. Man muß dabei folgendes erwägen: Der Phasenraum hat, falls man die Anfangsflächen als eine Trennungsflächen im Sinne der ersten Planckschen Abhandlung auffaßt, eine Lücke, die aber lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, z. B. die Meridianbewegungen mit kleiner Energie. Zwar ist diese Lücke, wie oben erwähnt, hundertmal kleiner als das 0,0te Elementargebiet; sie enthält aber lauter Zustände mit positivem $\cos\vartheta$. Für die Rotation spielt diese Weglassung keine Rolle, da dort letzten Endes das Loch eliminiert wird. Dagegen für die Orientierung sind die Zustände mit positivem und negativem $\cos\vartheta$ von wesentlich verschiedenem Einfluß. Man würde selbstverständlich ein sehr ungünstiges Resultat bekommen, würde man lauter Zustände mit guter Orientierung weglassen. Das Loch, das bei der Bestimmung der Suszeptibilität eine ausgezeichnete Rolle spielt, muß also zum 0,0ten Elementargebiete gerechnet werden. Man kann dann allgemein verlangen, daß in den Fällen, wo der Phasenraum eine Lücke aufweist, die aber lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, und die wie in dem betreffenden Problem eine ausgezeichnete Rolle spielen, diese immer zum 0,0ten Elementargebiete gerechnet werden soll. Man muß aber dann die Anfangsfläche nicht als Grenze des Phasenraumes, sondern als ein Mittel zum Anschluß der weiteren Begrenzungsflächen auffassen.[2]) Um nun den Mittelwert von $\cos\vartheta$ im n,n'ten Elementargebiet zu bestimmen, ordnen wir die Rechnung wie folgt an. Wir bestimmen zunächst den Mittelwert von $\cos\vartheta$ für die Figur, die durch die $n$te q-Fläche aus der Ebene $\psi =$ konstant ausgeschnitten wird. Man braucht dann nur nach ψ zu integrieren (zwischen

$$\frac{n'h}{2\pi} \quad \text{und} \quad \frac{n'+1}{2\pi}h),$$

ferner die Dfferenz für zwei q-Flächen zu bilden und schließlich durch das Volumen des Elementargebietes h^2 zu dividieren.

1) Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Planck III, p. 404.

2) Vgl. ähnliche Differenzen zwischen Planck und Sommerfeld. Planck III, p. 404).

Um unsere Rechnung übersichtlicher zu gestalten, führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$(41)\quad \begin{cases} a_n = \dfrac{n\,h}{\pi}\,\psi + \dfrac{n^2 h^2}{4\pi^2}\,, \\ \text{wobei} \\ a_n + \psi^2 = \left(\psi + \dfrac{n\,h}{2\pi}\right)^2 \\ \text{ist, ferner} \\ k_n = \sqrt{\dfrac{a_n + \psi^2}{a_n}} \\ \text{und} \\ r_n = \dfrac{A^2 J \psi^2}{2\,(a_n + \psi^2)^2} = \dfrac{A^2 J \psi^2}{2\,a_n^2\,k_n^4}\,. \end{cases}$$

An die Formel (36) anknüpfend,

$$\eta^2 = -\operatorname{cotg}^2\vartheta \cdot \psi^2 + \frac{g}{\pi}\,\psi + \frac{g^2}{4\pi^2} + A^2 J \cos\vartheta$$

bezeichnen wir mit η_n das zur Fläche $g = n\,h$ gehörige η und erhalten unter Berücksichtigung obiger Einführung für

$$(42)\qquad \eta_n = \sqrt{a_n - \operatorname{cotg}^2\vartheta \cdot \psi^2 + A^2 J \cos\vartheta}\,;$$

ferner sei

$$(42a)\qquad f_n(\psi) = \int_{\vartheta_n^{(1)}}^{\vartheta_n^{(2)}} \eta_n \cos\vartheta\, d\vartheta\,,$$

wo $\vartheta_n^{(1)}$, $\vartheta_n^{(2)}$ die Wurzeln von $\eta_n = 0$ sind, zwischen denen der Radikand positiv bleibt. Ist dann

$$(42b)\qquad J_{n,n'} = \int_{\frac{n'h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi}h} f_n(\psi)\, d\psi\,,$$

so haben wir schließlich

$$(43)\quad \begin{cases} \overline{\cos\vartheta_{n,n'}} = 4\pi\,\dfrac{J_{n+1,n'} - J_{n,n'}}{h^2}\,, \\ \overline{\cos\vartheta_{0,0}} = 4\pi\,\dfrac{J_{1,0}}{h^2}\,, \end{cases}$$

wobei 2π von der Integration nach φ herrührt; außerdem müssen die Formeln verdoppelt werden, da wir in (42), (42a), (42b) nur positive η berücksichtigt haben.

Transfromiert man noch die Variablen, indem man $\cos\vartheta = x$ setzt, so ist

$$f_n(\psi) = \int_{x_2}^{x_3} \sqrt{a_n - (a_n + \psi^2)\,x^2 + A^2 J (x - x^3)}\,\frac{x\,dx}{1 - x^2}\,,$$

wo x_2 und x_3 diejenigen Wurzeln des Polynoms dritten Grades unter dem Radikal sind, für welche $x_1 > x_2 > x_3$ ist, wenn x_1 die dritte Wurzel des Polynoms bezeichnet; wir müssen unsere Rechnung approximativ führen.

Die Wurzeln x_2 und x_3 sind in erster Annäherung

$$-\frac{1}{k_n} \quad \text{und} \quad +\frac{1}{k_n}\,.$$

Rechnet man aber mit diesen Wurzeln, so erhält man für χ eine Formel, die für hohe Temperaturen nur die Hälfte

$$\frac{Nm^2}{6kT}$$

des Curie-Langevinschen Wertes liefert. Wir bestimmen deshalb nach dem Newtonschen Approximationsverfahren noch ein Korrektionsglied

$$\frac{-f\left(\pm\frac{1}{k_n}\right)}{f'\left(\pm\frac{1}{k_n}\right)}\,,$$

wo $f(x)$ den Radikand bezeichnet, und erhalten dann

$$x_3 = -\frac{1}{k_n} + r_n\,,$$

$$x_3 = +\frac{1}{k_n} + r_n\,.$$ [1])

Für x_1 kann man dann

$$-\frac{a_n + \psi^2}{A^2 J}$$

und für das Polynom unter der Wurzel

$$\left[\frac{1}{k_n} + (r_n - x)\right]\left[\frac{1}{k_n} - (r_n - x)\right](a_n + \psi^2 + A^2 J x)$$

1) Vgl. Anhang.

setzen. Indem wir noch die Transformation $x\,r_n + x$ ausführen, erhält das Integral die Form

$$f_n(\psi) = \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}\,\sqrt{a_n + \psi^2 + A^2 J(x + r_n)}\,\frac{x + r_n}{1 - (x + r_n)^2}\,dx.$$

Wir berücksichtigen jetzt, daß r_n von der Größenordnung A^2 ist, entwickeln die zwei letzten Ausdrücke unter dem Integral nach den Potenzen von A^2 und lassen alle höheren Potenzen von A^2 weg.

Es ist dann näherungsweise

$$\sqrt{a_n + \psi^2 + A^2 J(x + r_n)} = \sqrt{a_n + \psi^2} + \frac{A^2 J x}{2\sqrt{a_n + \psi^2}}$$

$$= \sqrt{a_n}\,k_n + \frac{A^2 J x}{2\sqrt{a_n}\,k_n},$$

$$\frac{x + r_n}{1 - (x + r_n)^2} = \frac{x}{1 - x^2} + \frac{r_n}{1 - x^2} + \frac{2x^2 r_n}{(1 - x^2)^2}$$

und das Produkt der beiden Ausdrücke

$$k_n\sqrt{a_n}\left\{\frac{x}{1 - x^2} + \frac{r_n}{1 - x^2} + \frac{2x^2 r_n}{(1 - x^2)^2}\right\} + \frac{A^2 J}{2k_n\sqrt{a_n}}\,\frac{x^2}{1 - x^2},$$

da r_n, wie gesagt, A^2 enthält.

Für $f_n(\psi)$ ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$f_n(\psi) = \sqrt{a_n}\,k_n\left\{\int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2}\,x\,dx + r_n\int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{k}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2}\,dx\right.$$

$$\left. + 2r_n\int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{(1 - x^2)^2}\,x^2\,dx\right\} + \frac{A^2 J}{2\sqrt{a_n}\,k_n}\int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2}\,x^2\,dx;$$

da das erste Integral Null ist, haben wir unter Benutzung der Formeln (41)

$$f_n(\psi) = \frac{A^2 J \psi^2}{2 a_n \sqrt{a_n} k_n^4} \left\{ \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1-k_n^2 x^2}}{1-x^2} dx + 2 \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1-k_n^2 x^2}}{(1-x^2)^2} x^2 dx \right\}$$

$$+ \frac{A^2 J}{2\sqrt{a_n} k_n^2} \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1-k_n^2 x^2}}{1-x^2} x^2 dx$$

$$= \pi \frac{A^2 J \psi^2}{2 a_n \sqrt{a_n} k_n^2} \left(\frac{k_n}{\sqrt{k_n^2 - 1}} - 1 \right) + \pi \frac{A^2 J}{2\sqrt{a_n} k_n^2} \left(k_n - \sqrt{k_n^2 - 1} - \frac{1}{2 k_n} \right).$$

Oder wieder nach (41)

$$f_n(\psi) = - m H \frac{J}{8} \frac{n^2 h^2}{\pi} \frac{1}{\left(\psi + \frac{n h}{2\pi}\right)^2} + m H \frac{J}{2} n h \frac{1}{\left(\psi + \frac{n h}{2\pi}\right)^2}.$$

Daraus nach (42b)

$$J_{n,n'} = \int_{\frac{n' h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi} h} f_n(\psi) d\psi$$

$$= - m H \frac{J}{8} \frac{n^2 h^2}{\pi} \int_{\frac{n' h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi} h} \frac{d\psi}{\left(\psi + \frac{n h}{2\pi}\right)^2} + m H \frac{J}{2} n h \int_{\frac{n' h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi} h} \frac{d\psi}{\left(\psi + \frac{n h}{2\pi}\right)^2}$$

$$= m H J \frac{\pi}{4} \left\{ \frac{n^2}{(n+n'+1)^2} - \frac{n^2}{(n+n')^2} \right\} - m H J \pi \left\{ \frac{n}{(n+n'+1)} - \frac{n}{(n+n')} \right\}.$$

Schließlich nach (43)

$$\overline{\cos \vartheta}_{n,n'} = m H \frac{\pi^2 J}{h^2} \left\{ \frac{(n+1)^2}{(n+n'+2)^2} - \frac{(n+1)^2}{(n+n'+1)^2} - \frac{n^2}{(n+n'+1)^2} + \frac{n^2}{(n+n')^2} \right\}$$

$$- 4 m H \frac{\pi^2 J}{h^2} \left\{ \frac{n+1}{n+n'+2} - \frac{n+1}{n+n'+1} - \frac{n}{n+n'+1} + \frac{n}{n+n'} \right\};$$

$$\overline{\cos \vartheta}_{0,0} = \frac{5}{4} m H \frac{\pi^2 J}{h^2}.$$

Mit Hilfe dieser Formel bildet man in bekannter Weise $\overline{\cos\vartheta}$ und ferner

$$\chi = \frac{Nm}{H}\,\overline{\cos\vartheta} =$$

$$= N m^2 \frac{\pi^2 J}{h^2} \frac{\frac{5}{4}e^{-\sigma} + \sum_{n'=0}^{\infty}{\sum_{n=0}^{\infty}}' \left\{ \frac{(n+1)^2}{(n+n'+2)^2} - \frac{(n+1)^2}{(n+n'+1)^2} - \frac{n^2}{(n+n'+1)^2} + \frac{n^2}{(n+n')^2} \right\} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}$$

$$- 4 \frac{\sum_{n'=0}^{\infty}{\sum_{n=0}^{\infty}}' \left\{ \frac{n+1}{n+n'+2} - \frac{n+1}{n+n'+1} - \frac{n}{n+n'+1} + \frac{n}{n+n'} \right\} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}, \quad ^{1})$$

wobei das 0,0te Elementargebiet ausgeschieden ist.

Wieder werden die Glieder diagonalenweise gruppiert und nach Benutzung der Formel

$$\sum_{n=1}^{n} n^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

sind dann die Summanden der ersten Doppelreihe von der Form

$$\frac{1}{8}\,\frac{1}{m(m^2-1)},$$

wobei $m = 2, 3 \ldots$, bei der zweiten Doppelreihe aber alle gleich Null sind, und somit erhält unsere Formel die Gestalt

$$\text{(V)} \qquad \chi = \frac{Nm^2}{h^2}\pi^2 J \frac{\frac{5}{4}e^{-\sigma} + \frac{1}{8}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{e^{-\sigma n^2}}{n(n^2-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n\, e^{-\sigma n^2}}.$$

Man sieht, daß diese Formel der v. Weyssenhoffschen

$$\chi = \frac{16}{8}\,\frac{Nm^2}{h^2}\pi^2 J \frac{1 - \sum_{n=2}^{\infty}\frac{e^{-\sigma(n^2-n)}}{n(n-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n^2-n)}}$$

1) Der Strich bei der Doppelsumme bedeutet die Weglassung des Indexpaares (0,0).

dem Bau nach ähnlich ist. Die Formel (V) konvergiert übrigens besser als die von v. Weyssenhoff.

Für tiefe Temperaturen (σ groß) haben wir

$$\chi = \frac{5}{4}\,\frac{Nm^2}{h^2}\,\pi^2 J,$$

d. h. die Suszeptibilität nähert sich mit sinkender Temperatur einem Grenzwerte, dem in der v. Weyssenhoffschen Formel der Wert

$$\chi = \frac{16}{3}\,\frac{Nm^2}{h^2}\,\pi^2 J$$

entspricht.

Für hohe Temperaturen (σ klein) wird der Nenner, wie früher gezeigt, zu $1/2\sigma$. Die Summe im Zähler wird zu

$$\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n(n^2-1)} = \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n(n-1)} - \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n(n+1)}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty}\left(\frac{1}{n-1}-\frac{1}{n}\right) - \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty}\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{n+1}\right) = \frac{1}{2}-\frac{1}{4} = \frac{1}{4},$$

somit erhalten wir für hohe Temperaturen

$$\chi = Nm^2\frac{\pi^2 J}{h^2}\,2\sigma\left(\frac{5}{4}+\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{4}\right) = \frac{Nm^2}{3kT},$$

also die Curie-Langevinsche Formel. Unsere Formel läßt sich auch so schreiben

$$\chi = \frac{Nm^2}{3kT}\,\frac{e^{-\sigma} - \frac{1}{8}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-\sigma n^2} - e^{-\sigma(n+1)^2}}{n(n+1)}}{2\sigma\sum_{n=1}^{\infty} n\,e^{-\sigma n^2}},$$

wo man am deutlichsten ersieht, daß diese Formel gegenüber dem Curie-Langevinschen Gesetze kleinere Werte liefert. Allerdings besteht zwischen der Formel von v. Weyssenhoff und der hier mitgeteilten der Unterschied, daß in dieser letzten der positive Beitrag nicht ausschließlich vom 0,0ten Elementargebiete herrührt, wie es in jener der Fall ist. (Vgl. die Fußnote 4, p. 85.)

Gehen wir auf das Begrenzungsnetz des Phasenraumes zurück, so bemerken wir, daß bei v. Weyssenhoff nur das 0te Elementargebiet überwiegend Zustände mit guter Orien-

tierung (kleine ϑ) enthält, in unserem Falle dagegen eine ganze Reihe von Elementargebieten (die nämlich um den ins Unendliche sich erstreckenden Riß der Begrenzungsflächen liegen und bei der Berechnung der Suszeptibilität auch das Loch umfassen) lauter kleinen Werten von ϑ entsprechen und deshalb positive Beiträge liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Quantelung des in einem homogenen Felde rotierenden Gebildes, die im Falle der Gebilde mit einem einzigen Freiheitsgrade schon früher von v. Weyssenhoff durchgeführt worden ist, wird in der vorliegenden Arbeit im allgemeinen Falle der Rotation um einen festen Punkt vorgenommen.

Als singuläre (Anfangs-) Flächen werden die Bewegungen mit ebenen Bahnen — im Meridian und im Parallelkreise — gewählt. Die beiden Freiheitsgrade werden demgemäß als inkohärent betrachtet. Ausgehend von diesen Anfangsflächen wird sodann die vollständige Struktur des Phasenraumes angegeben.

2. Als das erste wesentliche hier erhaltene physikalische Ergebnis betrachten wir die Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme zweier Freiheitsgrade

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2},$$

die wesentlich neu und allen bisher erhaltenen ähnlichen Formeln überlegen ist. Auch die von Planck aus der „kohärenten" Behandlung desselben Problems abgeleitete Formel

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{-\sigma\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}$$

steht hinter der oben abgeleiteten zurück. Selbstredend ist hier die vorherige Einführung des Feldes nur ein Mittel zur „inkohärenten" Behandlung, da es nach der Planckschen Theorie keine Möglichkeit gibt, das frei rotierende Gebilde „inkohärent" zu quanteln.

3. Auch das von Tetrode abgeleitete wichtige Resultat bezüglich der Rotationsentropie zweiatomiger Gase bei hohen Temperaturen ergibt sich im wesentlichen aus unserer „inkohärenten" Behandlung mühelos.

4. Die quantentheoretische Berechnung der magnetischen Suszeptibilität für paramagnetische Körper, wie sie v. Weyssenhoff auf Veranlassung von Ratnowsky zunächst ausführte, läßt sich auf Grund unserer Phasenraumzerteilung ebenfalls durchführen. Wir erhalten dabei die Formel, die so lautet:

$$\chi = \frac{N m^2}{k^3} \pi^2 J \frac{\frac{5}{4} e^{-\sigma} + \frac{1}{8} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^{-\sigma n^2}}{n(n^2-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}}.$$

Sie gibt für tiefe Temperaturen einen von Null verschiedenen Grenzwert, für hohe den Curie-Langevinschen Wert

$$\frac{N m^2}{3 k T}$$

und entspricht sonst ihrem Bau nach, der demjenigen der v. Weyssenhoffschen Formel analog ist, allen Erwartungen.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Hrn. Privatdozent Dr. S. Ratnowsky für die Anregung und Leitung dieser Arbeit herzlich zu danken.

Anhang (zu p. 115).

Statt dessen kann man natürlich, wie es Reiche[1]) (im Anschluß an Sommerfeld, getan hat, zur Berechnung von

$$f_n(\psi) = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{a_n - (a_n + \psi^2) x^2 + A^2 J (x - x^3)} \frac{x\,dx}{1 - x^2}$$

auch die Integration in der komplexen Ebene benutzen, wobei man zu demselben Ausdruck mit Doppelindizes gelangt. Die Zwischenrechnung wird dann aber noch einfacher wie im Texte. Die Entwicklung des Integranden nach den Potenzen von A^2 ist

$$\sqrt{a_n}\sqrt{1 - k_n^2 x^2} + \frac{A^2 J}{2\sqrt{a_n}} \cdot \frac{x(1 - x^2)}{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}.$$

Führt man die Integration in der komplexen Zahlenebene aus, um die beiden Verzweigungspunkte x_2 und x_3 herum, und wählt man den Weg so, daß auch die beiden Verzweigungspunkte

$$\pm \frac{1}{k_n},$$

---

1) F. Reiche, Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1917.

des in der Entwicklung vorkommenden Radikals, durch diesen Weg umschlossen werden, so erhält man, wenn man durch $\oint$ das Integral auf dem erwähnten Wege bezeichnet,

$$f_n(\psi) = \frac{\sqrt{a_n}}{2} \oint \frac{x\,dx}{1-x^2} \sqrt{1-k_n^2 x^2} + \frac{A^2 J}{4\sqrt{a_n}} \cdot \oint \frac{x^2\,dx}{\sqrt{1-k_n^2 x^2}}.$$

Nach dem Residuensatz ist dies aber gleich

$$\frac{\sqrt{a_n}}{2}(-2\pi i)(R^{\mathrm{I}}_{+1} + R^{\mathrm{I}}_{-1} + R^{\mathrm{I}}_{\infty}) + \frac{A^2 J}{4\sqrt{a_n}}(-2\pi i) R^{\mathrm{II}}_{\infty};$$

dabei sind R^{I}_{+1}, R^{I}_{-1}, R^{I}_{∞} die Residuen des ersten Integranden für die Pole ± 1 und im Unendlichen, R^{II}_{∞} das entsprechende beim zweiten Integranden.

Nun ist.

$$R^{\mathrm{I}}_{+1} = \lim_{x=1}(x-1)\frac{x}{1-x^2}\sqrt{1-k_n^2 x^2} = \lim_{x=1}\frac{-x}{1+x}\, i\sqrt{k_n^2 x^2 - 1}$$
$$= -\frac{1}{2}\, i\sqrt{k_n^2 - 1},$$

$$R^{\mathrm{I}}_{-1} = \lim_{x=-1}(x+1)\frac{x}{1-x^2}\sqrt{1-k_n^2 x^2} = \lim_{x=-1}\cdot\frac{-x}{1-x}\, i\sqrt{k_n^2 x^2 - 1}$$
$$= \frac{1}{2}\, i\sqrt{k_n^2 - 1},$$

$$R^{\mathrm{I}}_{\infty} = -\lim_{x=\infty} x\left(\frac{x}{1-x^2}\sqrt{1-k_n^2 x^2} + i k_n\right)$$
$$= -\lim_{x=\infty} x\left(\frac{x}{1-x^2}\, i\sqrt{k_n^2 x^2 - 1} + i k_n\right)$$
$$= -i k_n \lim_{x=\infty} x\left\{1 + \frac{x^2}{1-x^2}\left(1 - \frac{1}{k_n^2 x^2}\right)^{1/2}\right\}$$
$$= -i k_n \lim_{x=\infty} x\left(1 - 1 + \frac{1}{2k_n^2 x^2} + \frac{1}{1-x^2}\right) = 0,$$

somit ist

$$R^{\mathrm{I}}_{+1} + R^{\mathrm{I}}_{-1} + R^{\mathrm{I}}_{\infty} = 0$$

und das erste Integral fällt weg.

Ferner ist

$$R^{\mathrm{II}}_{\infty} = -\lim_{x=\infty} x\left\{\frac{x^2}{i k_n x\left(1 - \frac{1}{k_n^2 x^2}\right)^{1/2}} - \frac{x}{i k_n}\right\}$$
$$= -\lim_{x=\infty} x\left\{\frac{x}{i k_n}\left(1 + \frac{1}{2k_n^2 x^2}\right) - \frac{x}{i k_n}\right\} = -\frac{1}{i}\,\frac{1}{2k_n^2},$$

woraus

$$f_n(\psi) = \frac{A^2 J}{4\sqrt{a_n}}(-2\pi i) R_\infty^{II} = \frac{\pi A^2 J}{4\sqrt{a_n k_n^3}}.$$

Ersetzt man hier die Bezeichnungen a_n und k_n durch ihre Ausdrücke in ψ, so erhält man für

$$J_{n,n'} = m H \frac{J}{2} nh \int_{\frac{n'h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi}h} \frac{\psi + \frac{nh}{4\pi}}{\left(\psi + \frac{nh}{2\pi}\right)^3} d\psi,$$

was integriert auf den Ausdruck des Textes führt.

Zürich, Physik. Inst. d. Univers.

(Eingegangen 29. Mai 1918.)

2. *Zur Theorie der Röntgenspektren;* *von Fritz Reiche und Adolf Smekal.*

Bekanntlich ist es Debye[1]) gelungen, die K_α-Linie der Röntgenspektren auf Grund einer einfachen Vorstellung über den bei ihrer Emission stattfindenden Vorgang für alle Elemente angenähert darzustellen. Er stellt sich nämlich vor, daß durch den der K-Serie entsprechenden Absorptionsvorgang ein Elektron aus dem innersten einquantigen, von 3 Elektronen gebildeten kreisförmigen Ringe (K-Ring) der Atome entfernt wird, und daß die Rückkehr dieses Elektrons aus einer zweiquantigen äußeren Kreisbahn an seinen alten Platz die Emission von K_α zur Folge hat.

Kürzlich hat nun Hr. L. Vegard[2]) auf Grund der Debyeschen Vorstellung eine Darstellung der L_α-Linie gegeben und die dabei für den L-Ring gefundene Elektronenzahl zu weitreichenden Schlüssen über den Aufbau der Atome benutzt. Da die Elektronenzahl im K-Ring für die Darstellung von L_α von wesentlicher Bedeutung ist, hatten wir bereits vor dem Erscheinen der Vegardschen Arbeit versucht, mit der Darstellung von L_α zugleich das Debyesche Resultat eines K-Ringes von drei Elektronen zu kontrollieren. Dabei zeigte sich, daß die Entscheidung keineswegs eine eindeutige wird, und da unsere Zahlen außerdem auch bei einer weiteren Verfeinerung der Theorie noch von Nutzen sein könnten (vor allem bei der Entscheidung, ob die Debyeschen Vorstellungen überhaupt zutreffend sind oder nicht), möchten wir sie hier wiedergeben, obwohl wir dann im wesentlichen mit dem schon von Vegard gefundenen Resultate weiterrechnen. Solange man von den Störungen zwischen den beiden Ringen und den Anfangsbahnen völlig absieht und die Wirkung des K-Ringes dadurch berücksichtigt, daß man seine Elektronen-

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 18. p. 276. 1917.
2) L. Vegard, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 19. p. 328. 1917.

zahl einfach von der Kernladungszahl subtrahiert, ist die Frage, ob der K- und L-Ring *in derselben Ebene liegen oder nicht*, ohne Bedeutung. *Trägt man hingegen den Störungen Rechnung, so wird diese Frage von entscheidendem Einfluß.* Wir haben uns daher im folgenden die Aufgabe gestellt, diese Entscheidung unter Annahme der Debyeschen Vorstellungen zu erbringen.

§ 1. Wir nehmen, ganz im Sinne Debyes und Vegards, an, daß der zur L-Serie gehörige Absorptionsvorgang die Entfernung eines Elektrons aus einem von p_2 Elektronen gebildeten, zweiquantigen kreisförmigen Ringe (L-Ring) bedeutet, und daß die Emission von L_α beim Sprung dieses Elektrons aus einer dreiquantigen äußeren Kreisbahn an seinen früheren Platz im L-Ringe stattfindet. Die Zahl der Elektronen im inneren, einquantigen K-Ringe sei p_1. Dann ergibt sich nach den Debyeschen Formeln bei Vernachlässigung der elektrischen und magnetischen Störungen zwischen den verschiedenen Elektronenringen des Atoms und der Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons und bei Verzicht auf die Relativitätskorrektion für L_α eine Darstellung von folgender Form:

$$(1) \qquad \Delta = \frac{\nu_{L_\alpha}}{R} - \frac{5}{36} z^2 = B_{p_1 p_2} \cdot z + C_{p_1 p_2} \qquad \left[\frac{5}{36} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right].$$

Dabei ist ν_{L_α} die Schwingungszahl der L_α-Linie, R die Rydbergsche Zahl, z die Ordnungszahl des Elementes; $B_{p_1 p_2}$ und $C_{p_1 p_2}$ sind Funktionen von p_1 und p_2.

Inwieweit eine derartige Darstellung überhaupt berechtigt ist, zeigt Tab. I, in der, für das Intervall von $z = 30$ bis $z = 92$, die aus den Beobachtungen[1]) berechneten Werte von ν_{L_α}/R, von $\frac{5}{36} z^2$ und von Δ zusammengestellt sind. Dabei ist $R = 109740$ gesetzt. Um von der Gesetzmäßigkeit dieser Größen ein Bild zu bekommen, wurden in der letzten Kolonne die Differenzenquotienten δ je zweier in der Tabelle aufeinanderfolgender Δ-Werte eingetragen. Wie man sieht, ist der Verlauf von $z = 30$ bis $z = 58$ tatsächlich mit großer Genauigkeit *ein linearer*. Erst bei höheren Ordnungszahlen tritt eine ziemlich geringfügige Abweichung ein, die auf den Einfluß der Relativitätskorrektion zurückzuführen ist. Bei

1) E. Wagner, Physik. Zeitschr. 18. p. 405. 1917. Tab. III.

Tabelle I.

z	$\frac{\nu_{L_\alpha}}{R}$	$\frac{5}{36} z^2$	Δ	δ
30 Zn	73,81	125,00	− 51,19	− 2,04
33 As	93,93	151,25	− 57,32	− 2,1
35 Br	108,6	170,1	− 61,5	− 2,2
37 Rb	124,2	190,1	− 65,9	− 2,2
38 Sr	132,5	200,6	− 68,1	− 2,2
39 Y	141,0	211,3	− 70,3	− 2,1
40 Zr	149,8	222,2	− 72,4	− 1,9
41 Nb	159,2	233,5	− 74,3	− 2,0
42 Mo	168,7	245,0	− 76,3	− 2,25
44 Ru	188,1	268,9	− 80,8	− 2,2
45 Rh	198,3	281,3	− 83,0	− 2,1
46 Pd	208,8	293,9	− 85,1	− 1,9
47 Ag	219,8	306,8	− 87,0	− 2,3
48 Cd	230,7	320,0	− 89,3	− 2,2
49 In	242,0	333,5	− 91,5	− 2,2
50 Sn	253,5	347,2	− 93,7	− 2,2
51 Sb	265,4	361,3	− 95,9	− 2,7
52 Te	277,0	375,6	− 98,6	− 1,9
53 J	289,6	390,1	− 100,5	− 2,2
55 Cs	315,2	420,1	− 104,9	− 2,4
56 Ba	328,2	435,6	− 107,3	− 2,1
57 La	341,9	451,3	− 109,4	− 2,3
58 Ce	355,5	467,2	− 111,7	− 1,7
59 Pr	370,1	483,5	− 113,4	− 2,0
60 Nd	384,6	500,0	− 115,4	− 2,15
62 Sa	414,2	533,9	− 119,7	− 2,0
63 Eu	429,6	551,3	− 121,7	− 1,2
64 Gd	446,0	568,9	− 122,9	− 2,0
65 Tb	461,9	586,8	− 124,9	− 2,3
66 Dy	477,8	605,0	− 127,2	− 1,4
67 Ho	494,4	623,0	− 128,6	− 2,5
68 Er	511,1	642,2	− 131,1	− 1,9
70 Ad	545,7	680,6	− 134,9	− 2,5
71 Cp	562,8	700,2	− 137,4	− 1,25
73 Ta	600,3	740,2	− 139,9	− 1,2
74 W	619,5	760,6	− 141,1	− 2,3
76 Os	656,5	802,2	− 145,7	− 2,8
77 Ir	675,0	823,5	− 148,5	− 2,5
78 Pt	694,0	845,0	− 151,0	+ 1,1
79 Au	716,9	866,8	− 149,9	− 4,1
80 Hg	734,9	888,9	− 154,0	− 1,1
81 Tl	756,2	911,3	− 155,1	− 3,3
82 Pb	775,5	933,9	− 158,4	− 1,9
83 Bi	796,5	956,8	− 160,3	+ 2,0
84 Po	821,7	980,0	− 158,3	− 3,78
88 Ra	902,2	1075,6	− 173,4	+ 0,3
90 Th	952,2	1125,0	− 172,8	− 1,25
92 U	1000,2	1175,5	− 175,3	

den höchsten Ordnungszahlen wechselt der Differenzenquotient mehrmals sein Zeichen, ein Hinweis darauf, daß hier die Messungsfehler schon ziemlich bedeutend sind.

Wenn man sich die Δ-Werte in einem kartesischen (z, Δ)-Koordinatensystem aufträgt, erhält man für den Neigungswinkeltangens B des geradlinigen Stückes einen Wert von ca. $-2{,}15$. Naturgemäß fällt dieser Wert etwas verschieden aus von dem aus der Moseleyschen Formel für L_α berechneten[1]) $-2{,}0556$, weil ja letztere empirische Darstellung die Beobachtungen bis $z = 79$ wiederzugeben bestimmt ist. Unter Zugrundelegung des Wertes $-2{,}15$ für B ergibt sich für den Ordinatenabschnitt C ein Wert von ca. 13,6.

Die im Anschluß an Debye durchgeführten Rechnungen ergeben für $B_{p_1 p_2}$ und $C_{p_1 p_2}$ in (1) die Ausdrücke:

$$\begin{cases} B_{p_1 p_2} = \frac{2}{9}(p_1 + p_2 - 1) - \frac{1}{2}[d(p_2) + p_1], \\ C_{p_1 p_2} = \frac{p_1^2}{4} - \frac{(p_1 + p_2 - 1)^2}{9} + \frac{p_1}{2} d(p_2) + D(p_2) \end{cases}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{cases} d(p_2) = p_2 \cdot S_{p_2} - (p_2 - 1) \cdot S_{p_2 - 1}, \\ D(p_2) = \frac{p_2}{4} \cdot S_{p_2}^2 - \frac{p_2 - 1}{4} \cdot S_{p_2 - 1}^2. \end{cases}$$

Tab. II enthält eine Zusammenstellung der Werte von S_p, $d(p)$ und $D(p)$ für $p = 1$ bis $p = 10$. In Tab. III sind die Größen $B_{p_1 p_2}$ für alle Kombinationen von $p_1 \leqq 8$ und $p_2 \leqq 8$ berechnet; für einige besonders interessierende Wertepaare sind die zugehörigen Größen $C_{p_1 p_2}$ darunter gesetzt.

Tabelle II.

p	S_p	$d(p)$	$D(p)$
1	0,00000	0,00000	0,00000
2	0,25000	0,50000	0,03125
3	0,57735	1,23205	0,21875
4	0,95710	2,09635	0,66605
5	1,37637	3,05345	1,4519
6	1,82735	4,08225	2,6407
7	2,3048	5,1695	4,2873
8	2,8049	6,3056	6,4390
9	3,328	7,513	9,184
10	3,863	8,678	12,387

1) L. Vegard, l. c. Gl. (8).

Tabelle III.

p_2	$p_1 = 1$	$p_1 = 2$	$p_1 = 3$	$p_1 = 4$	$p_1 = 5$	$p_1 = 6$	$p_1 = 7$	$p_1 = 8$
1	− 0,2778	− 0,5556	− 0,8333	− 1,1111	− 1,3889	− 1,6667	− 1,9444	− 2,2222 8,8889
2	− 0,3056	− 0,5833	− 0,8611	− 1,1389	− 1,4167	− 1,6944	− 1,9722 6,9201	− 2,2500 9,0313
3	− 0,4494	− 0,7271	− 1,0049	− 1,2827	− 1,5605	− 1,8382	− 2,1160 7,7808	− 2,3938
4	− 0,6593	− 0,9371	− 1,2148	− 1,4926	− 1,7704	− 2,0482 6,9451	− 2,3260	− 2,6037
5	− 0,9156	− 1,1934	− 1,4712	− 1,7489	− 2,0267 6,3354	− 2,3045	− 2,5823	− 2,8601
6	− 1,2078	− 1,4856	− 1,7633 3,9030	− 2,0411 5,8052	− 2,3189	− 2,5967	− 2,8745	− 3,1522
7	− 1,5292	− 1,8069 3,3457	− 2,08475 5,29155	− 2,3625	− 2,6403	− 2,9181	− 3,1959	− 3,4736
8	− 1,8750 2,7307	− 2,1528 4,7446	− 2,4306 7,0363	− 2,7084	− 2,9861	− 3,2639	− 3,5417	− 3,8195

Wenn man diese Zahlen mit dem empirisch gefundenen Werte $B = -2{,}15$ vergleicht, so sieht man auf den ersten Blick, daß alle jene Kombinationen, für die

$$p_1 + p_2 = 10$$

ist, am günstigsten sind. Dieses Resultat ist sehr befriedigend, weil man z. B. für das valenzlose Neon ($z = 10$) gewiß wird annehmen wollen, daß alle seine Elektronen in vollbesetzten Ringen untergebracht sind, während für das einwertige Natrium ($z = 11$) gerade ein Valenzelektron („optisches" Elektron) übrigbleiben soll. Dagegen zeigt sich, daß für die aus dem Debyeschen Wert $p_1 = 3$ folgende Elektronenzahl 7 des L-Ringes, die Vegard angegeben hat, *keine scharfe Entscheidung möglich ist.* Vielmehr würde, wenn es bloß auf die Neigung B der Δ-Geraden ankäme, die Annahme $p_1 = 2$, $p_2 = 8$ den Tatsachen besser Rechnung tragen, eine Kombination, die man von vornherein auf Grund der Achterperiode des periodischen Systems hätte für wahrscheinlich halten können. Berücksichtigt man nun aber auch die Größe des Ordinatenabschnittes C, so stellt sich die Kombination $p_1 = 7$, $p_2 = 8$ noch günstiger heraus, wie aus der graphischen Darstellung (vgl. Fig. 1) hervorgeht. Noch näher an den beobachteten Punkten liegen die den Kombinationen $p_1 = 5$,

$p_2 = 5$ und $p_1 = 6$, $p_2 = 4$ entsprechenden Geraden; doch wird hier die Neigung schon recht mangelhaft wiedergegeben.

Es ist also nicht möglich, die Elektronenzahl im K-Ringe zugleich mit jener des L-Ringes aus L_α allein zu berechnen, solange man nicht auf die vorhandenen Störungen Rücksicht nimmt. Wählt man auf Grund der Debyeschen Darstellung von K_α:

$$p_1 = 3\,; \quad p_2 = 7\,,$$

so ergibt sich nach (1) eine relativistisch nicht korrigierte Formel, deren Abweichungen, ähnlich wie bei der entsprechenden Formel für K_α, *stets dasselbe Vorzeichen bewahren*. Auch die relativistisch korrigierte Formel Vegards zeigt qualitativ ähnliche Abweichungen wie die Debyesche korrigierte Formel für K_α, so daß man wohl eine gemeinsame Ursache dieses Verhaltens vermuten kann. Quantitativ sind die Abweichungen bei L_α recht beträchtlich, nach Vegard bis zu 8 Proz. für ν_{L_α}. Zum Vergleich der durch die Formel erreichten Genauigkeit mit der Meßgenauigkeit einer einzelnen Linie sind in Fig. 1 auch die für den dargestellten Bereich von z berechneten Δ-Werte von L_α eingetragen, woraus wohl zu ersehen ist, daß die Theorie einer weitgehenden Berücksichtigung der bisher außer acht gelassenen Störungen bedarf.

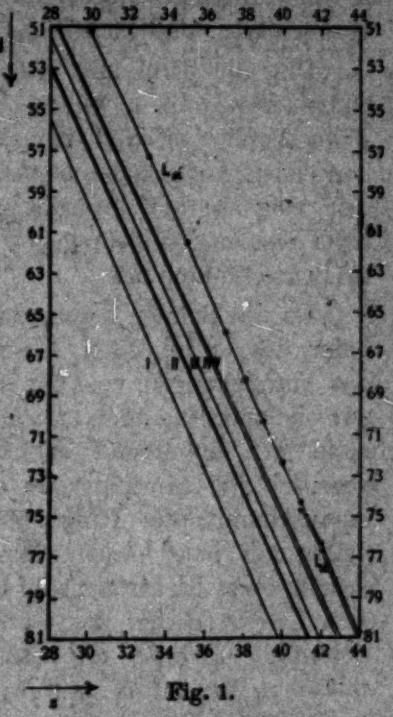


Fig. 1.

I: $p_1 = 2$, $p_2 = 8$; II: $p_1 = 8$, $p_2 = 7$;
III: $p_1 = 7$, $p_2 = 3$; IV: $p_1 = 6$, $p_2 = 4$;
V: $p_1 = 5$, $p_2 = 5$.

§ 2. Wie eingangs erwähnt wurde, ist eine Annahme über die gegenseitige Lage des K- und L-Ringes bedeutungslos, solange man in der Weise störungsfrei rechnet, wie dies bei Vegard und in § 1 geschehen ist. Entschließt man sich aber nun, diese Vernachlässigung als allzu weitgehend zu verwerfen, so muß die Untersuchung nun wieder von der

K-Serie aus ihren Ausgang nehmen und auf eine bestimmte Annahme über die gegenseitige Stellung der Ebenen des K- und L-Ringes gegründet werden. Wir wollen daher jetzt voraussetzen, *daß diese beiden Ebenen zusammenfallen.*

Um die Rechnungen nicht unnötigerweise zu komplizieren, beschränken wir uns bei der Betrachtung von K_α auf jenen Bereich ($z = 11$ bis $z = 19$), bei dem die Relativitätskorrektion noch keine merkliche Rolle spielt, und sehen von den magnetischen Störungen ab, die nach Sommerfeld[1]) beim ebenen Problem gegen die elektrischen Einflüsse kaum in Betracht kommen.

Da die Bahnen der beiden Ringe und ebenso die Anfangsbahn des springenden Elektrons stabil sein sollen, können die Abweichungen von den mittleren Kreisbahnen, durch die wir sie approximieren, nur periodische Störungen sein. Man kann sich daher auf die Betrachtung der Mittelwerte der gegenseitigen Störungen beschränken, oder was auf dasselbe herauskommt, die Ringe bzw. die Anfangsbahn als gleichmäßig mit jener elektrischen Ladung belegt denken, die der betreffenden Elektronenzahl entspricht. Dieser Methode haben sich bereits Bohr und Sommerfeld bedient. Die mittlere potentielle Energie der Störung zwischen zwei auf Kreisen mit den Radien a_I und a_II um den Kern als Mittelpunkt laufenden Elektronen ist danach[2])

$$\Phi = \frac{e^2}{\pi} \cdot \int_0^\pi \frac{d\vartheta}{\sqrt{a_\mathrm{I}^2 + a_\mathrm{II}^2 - 2 a_\mathrm{I} a_\mathrm{II} \cos\vartheta}} .$$

Dieses Integral läßt sich durch die Substitution

$$(2) \qquad x = \frac{a_\mathrm{I}}{a_\mathrm{II}} = \mathrm{tg}^2 \alpha$$

in ein vollständiges elliptisches Integral erster Gattung transformieren. Die radiale, hier allein in Betracht kommende Kraftkomponente der auf den Kreis I wirkenden Störung ist

$$(3) \qquad -\frac{\partial \Phi}{\partial a_\mathrm{I}} = \frac{e^2}{a_\mathrm{I}^2} \cdot Q(x),$$

---

1) A. Sommerfeld, Bayr. Akad. Ber. 1916. p. 131. § 4.

2) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 476. 1913. — A. Sommerfeld, l. c. Gl. (13).

wobei sich $Q(\varkappa)$ folgendermaßen durch die beiden vollständigen elliptischen Integrale K und E ausdrückt:

$$Q(\varkappa) = \frac{\sin^3\alpha}{\pi}\left[K(2\alpha) - \frac{E(2\alpha)}{\cos 2\alpha}\right]. \tag{4}$$

Dabei ist, wie in den meisten Tafeln üblich, der Modul der elliptischen Integrale gleich dem Sinus des Argumentwinkels gesetzt. In ganz analoger Weise erhält man für die radiale Kraftkomponente der auf den Kreis II wirkenden Störung:

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial a_{II}} = \frac{e^2}{a_{II}^2}\cdot Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right), \tag{3a}$$

wo

$$Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{\cos^3\alpha}{\pi}\left[K(2\alpha) + \frac{E(2\alpha)}{\cos 2\alpha}\right]. \tag{4a}$$

Es besteht also die Relation

$$Q(\varkappa) + Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{1}{\pi}\left[K(2\alpha) + E(2\alpha)\right].$$

Aus den Entwicklungen von K und E (mit dem Modul x)[1])

$$\begin{cases} \frac{2}{\pi}K = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} P_{2n}^2(0)\cdot x^{2n}, \\ \frac{2}{\pi}E = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} P_{2n}^2(0)\cdot \frac{x^{2n}}{2n-1} \end{cases}$$

ersieht man ferner, daß stets

$$Q(\varkappa) + Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - 1 > 0 \tag{5}$$

ist. Dabei bedeutet $P_{2n}(0)$ die gewöhnliche Kugelfunktion $2n$ter Ordnung für das Argument 0[1]):

$$P_{2n}(0) = (-1)^n \cdot \frac{1\cdot 3\ldots(2n-1)}{2\cdot 4\ldots 2n}. \tag{6}$$

Für alle Werte von $\varkappa < 1$ ist

$$Q(\varkappa) < 0; \quad Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) > 1,$$

so daß man setzen kann:

$$\begin{cases} Q(\varkappa) = -\varepsilon, \\ Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - 1 = \eta, \end{cases} \tag{7}$$

1) Vgl. z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1909.

wo ε und η *positive* Größen bedeuten; nach (5) gilt also

(5a) $$\eta - \varepsilon > 0 .$$

§ 3. Solange man störungsfrei und ohne Rücksicht auf einen etwa vorhandenen L-Ring rechnet, kommt für die Anfangsbahn von K_α nur jener zweiquantige Kreis in Frage, dessen Radius a_2 nach Debye durch die Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{e^3}{a_2} = \frac{1}{4}(z - p_1 + 1) \cdot 2hR ,$$

während der „ungestörte" Radius des zweiquantigen L-Ringes durch

$$\frac{e^3}{a_{II}} = \frac{1}{4}(z - p_1 - S_{p_1}) \cdot 2hR$$

bestimmt ist. Demnach wäre stets

8) $$a_{II} > a_2 .$$

Berücksichtigt man aber das Vorhandensein eines L-Ringes, so gibt es *auch außerhalb desselben* wieder einen zweiquantigen Kreis, und dasselbe wiederholt sich für jeden folgenden Ring.

Wir legen zuerst die Annahme (8) zugrunde und vernachlässigen die Störung zwischen dem K- und L-Ring, ebenso die Störung zwischen dem L-Ring und der Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons, berücksichtigen dagegen die Störung zwischen dem L-Ring und der Anfangsbahn. Auf diese Vernachlässigungen wird man schon durch die Werte der ungestörten Radienverhältnisse hingewiesen; die weitere Rechnung bestätigt ihre Berechtigung. Es ergibt sich dann bei Berücksichtigung der mittleren radialen Störungskomponenten (3) und (3a) zwischen der Anfangsbahn von K_α und dem L-Ringe, sowie den Bezeichnungen (7), ähnlich wie bei Debye:

$$\begin{cases} \dfrac{W_I}{hR} = p_1 (z - S_{p_1})^2 + \dfrac{p_2}{4}(z - p_1 - S_{p_2})^2 , \\ \dfrac{W_{II}}{hR} = (p_1 - 1)(z - S_{p_1 - 1})^2 + \dfrac{1}{4}(z - p_1 + 1 + \varepsilon p_2)^2 \\ \qquad\qquad + \dfrac{p_2}{4}(z - p_1 - S_{p_i} - \eta)^2 . \end{cases}$$

W_{II} und W_I bedeuten die negativen Energien des Anfangs- und Endzustandes. Die Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung

$$\frac{\nu}{R} = \frac{W_1 - W_{11}}{h\,R}$$

ergibt:

$$(9)\quad \begin{cases} \Delta = \dfrac{\nu}{R} - \dfrac{3}{4}z^2 = \left[B_{p_1} + \dfrac{p_2}{2}(\eta - \varepsilon)\right] z + \left[C_{p_1} - \dfrac{p_1 p_2}{2}(\eta - \varepsilon)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{1}{2}\varepsilon p_2 - \dfrac{1}{2}\eta p_2 \delta_{p_1} - \dfrac{\varepsilon^2 p_2^2}{4} - \dfrac{\eta^2 p_2}{4}\right]. \end{cases}$$

B_{p_1} und C_{p_1} stimmen mit den von Debye eingeführten Größen B_p und C_p überein. Die Debyesche Darstellung lautet daher in unserer Schreibweise

$$(10)\quad \Delta_{\text{Debye}} = B_{p_1} \cdot z + C_{p_1}.$$

Für $p_1 = 3$ ist nach Debye[1])

$$B_{p_1} = -1{,}4641\,; \quad C_{p_1} = -0{,}125\,.$$

Die Rechnung lehrt, daß ε und η mit z zugleich monoton zunehmen, außerdem aber auch von p_1 und p_2 abhängen. Infolge dieser Abhängigkeit der Störungsgrößen ε und η von z, hört Δ auf, eine lineare Funktion von z zu sein; *Δ, als Funktion von z aufgetragen, gibt daher bei Berücksichtigung der Störungen keine Gerade mehr, sondern eine Kurve.* Da ferner ε, η und $(\eta - \varepsilon)$ (vgl. 5a) stets positive Größen sind, so folgt, daß der zweite Klammerausdruck auf der rechten Seite von (9) kleiner ist als der Ordinatenabschnitt der entsprechenden Geraden (10); ferner ist die Kurve (9) *konkav* in der Richtung der positiven Δ-Achse, und zwar so, daß ihr Differentialquotient auch bei niedrigen Ordnungszahlen ($z = 11$) schon kleiner ist als die Neigung der Geraden (10), weil alle B_{p_1} negativ sind.[1])

Unter diesen Umständen war schon von vornherein keine bessere Übereinstimmung zu erwarten als die Debyesche „ungestörte" Formel (10) für $p_1 = 3$ ergibt. Tab. IV und Fig. 2 zeigen, daß von Übereinstimmung überhaupt keine Rede sein kann, solange man an der wohl ziemlich gerechtfertigten Forderung:

$$(11)\quad p_1 + p_2 = 10$$

festhält: Es sind darum noch einige andere Kombinationen wiedergegeben, die im näheren Bereiche der beobachteten

1) P. Debye, l. c. p. 280.

Werte liegende Δ-Werte ergeben. Die scheinbar gute Übereinstimmung von $p_1 = 3$, $p_2 = 1$ ist aber sofort begreiflich, wenn man bedenkt, daß die kleinste Elektronenzahl im L-Ring naturgemäß die geringsten Abweichungen von der Debyeschen Annahme $p_1 = 3$, $p_2 = 0$ ergeben muß. Bei höheren Ordnungszahlen werden aber die $(-\Delta)$-Werte zu klein, und diese Fehler würden bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektion noch vergrößert werden. Unter der bisherigen

Tabelle IV.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ berechnet nach (9)						$-\Delta$ ber. n. (10)
		$p_1=2$ $p_2=8$	$p_1=3$ $p_2=7$	$p_1=4$ $p_2=6$	$p_1=3$ $p_2=8$	$p_1=3$ $p_2=6$	$p_1=3$ $p_2=1$	$p_1=3$, $p_2=0$
11	14,52	3,16	14,05	27,55	14,47	13,95	15,21	16,2
13	17,7	2,52	15,61	31,62	15,91	15,54	17,73	19,2
15	21,0	1,62	16,76	35,47	17,06	16,74	20,21	22,1
17	23,3	0,50	17,82	39,19	17,98		22,68	25,0
19	26,7	−0,78	18,67					27,9

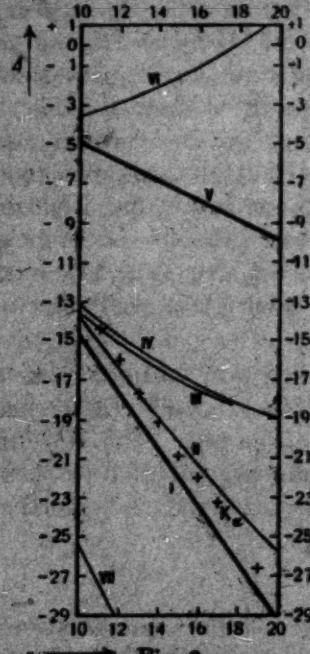


Fig. 2.

I: $p_1 = 3$, $p_2 = 0$; II: $p_1 = 3$, $p_2 = 1$; III: $p_1 = 3$, $p_2 = 8$; IV: $p_1 = 3$, $p_2 = 7$; V: $p_1 = 2$, $p_2 = 0$; VI: $p_1 = 2$, $p_2 = 8$; VII: $p_1 = 4$, $p_2 = 8$.

Annahme über die Anfangsbahn ergibt sich also für K_α keine brauchbare Darstellung.

Die Berechnung der der Tab. IV zugrunde liegenden Werte von ν/R geschah auf folgende Weise: Da durch die Störungen die Radien der z. B. für den Anfangszustand (gesprengter K-Ring) in Betracht kommenden Kreise beeinflußt werden, mußte zuerst das Verhältnis derselben bestimmt werden, weil dieses für die Berechnung der radialen Störungskomponenten nach (3) und (4) erforderlich ist. Nach den Debyeschen Formeln sind diese Radien bei Berücksichtigung der Störungen durch folgende Gleichungen bestimmt:

Gesprengter K-Ring:

$$\frac{e^2}{a_1'} = \left[z - S_{p_1-1} - Q\left(\frac{a_1'}{a_2}\right) - p_2 \cdot Q\left(\frac{a_1'}{a_{II}'}\right)\right] \cdot 2hR,$$

Anfangsbahn von K_α:

$$\frac{e^2}{a_2} = \frac{1}{4}\left[z - (p_1 - 1)Q\left(\frac{a_2}{a_1'}\right) - p_2 \cdot Q\left(\frac{a_2}{a_{II}'}\right)\right] \cdot 2hR,$$

L-Ring:

$$\frac{e^2}{a_{II}'} = \frac{1}{4}\left[z - S_{p_2} - (p_1 - 1)Q\left(\frac{a_{II}'}{a_1'}\right) - Q\left(\frac{a_{II}'}{a_2}\right)\right] \cdot 2hR.$$

Setzt man

$$\varkappa = \frac{a_1'}{a_2}; \quad \lambda = \frac{a_2}{a_{II}'}$$

und dividiert die zweite Gleichung durch die erste und die dritte Gleichung durch die zweite, so ergibt sich:

$$(12) \quad \begin{cases} \varkappa = \frac{1}{4} \cdot \dfrac{z - (p_1 - 1) \cdot Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - p_2 Q(\lambda)}{z - S_{p_1-1} - Q(\varkappa) - p_2 Q(\varkappa\lambda)}, \\ \lambda = \dfrac{z - S_{p_2} - (p_1 - 1) Q\left(\frac{1}{\varkappa\lambda}\right) - Q\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{z - (p_1 - 1) Q\left(\frac{1}{\varkappa}\right) - p_2 Q(\lambda)}. \end{cases}$$

Nun wurde mit Hilfe der Formeln (4) und (4a) eine Tafel der Größen Q berechnet[1]) und damit $\varkappa$ und λ aus (12) durch sukzessive Approximation und Interpolation bestimmt. Dabei zeigte sich, daß der Einfluß der einquantigen Elektronen sehr gering ist, wodurch sich seine Vernachlässigung rechtfertigt. Infolgedessen konnte auch für den Normalzustand mit einer für den orientierenden Zweck der Tab. IV hinreichenden Genauigkeit (es sind höchstens die Zehntel noch als unsicher zu bezeichnen) von der Berücksichtigung der gegenseitigen Störungen des K- und L-Ringes abgesehen werden. Im wesentlichen war also nur das Radienverhältnis λ zwischen der Anfangsbahn und dem L-Ring maßgebend; war dieses Verhältnis einmal gefunden, so ergab sich daraus $Q(\lambda)$ und $Q(1/\lambda)$, so daß die Berechnung von Δ mit Hilfe der der Gleichung (9) zugrunde liegenden Formeln erfolgen konnte.

1) Diese Tafel ist in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit: A. Smekal, Wien. Ber. IIa, 127. 1918, enthalten. — Eine Zusammenstellung einiger Werte von $Q(\varkappa)$ findet sich bei Bohr, l. c. p. 485; doch fehlt dort das negative Vorzeichen von $Q(\alpha)$ für $\alpha < 45°$.

§ 4. Obwohl die Emission einer Spektral- oder Röntgenlinie bei strenger Berücksichtigung aller Störungen stets einen Sprung *sämtlicher* Elektronen des Atoms in neue Bahnen bedeutet, wurden die Energieverhältnisse, gegenüber dem störungslosen Falle, unter der bisherigen Annahme (8) nur durch die Störungsglieder verschoben. Anders jedoch, wenn man versuchsweise den zweiquantigen Kreis *außerhalb* des L-Ringes als Anfangsbahn von K_α erklärt. Denn dann ist gegenüber dem störungslosen Fall auch die Zahl der Elektronen verändert, die den Kern gegen den L-Ring und die Anfangsbahn abschirmen. Für die Energien der beiden Zustände ergibt sich jetzt wieder unter Benutzung der Bezeichnungen (7) und Vernachlässigung der Wirkung des inneren Ringes:

$$\begin{cases} \frac{W_\mathrm{I}}{hR} = p_1(z-\sigma_{p_1})^2 + \frac{p_2}{4}(z-p_1-\sigma_{p_2})^2, \\ \frac{W_\mathrm{II}}{hR} = (p_1-1)(z-\sigma_{p_1-1})^2 + \frac{p_2}{4}(z-p_1+1-\sigma_{p_2}+\varepsilon)^2 \\ \qquad\qquad + \frac{1}{4}[z-p_1+1-p_2(1+\eta)]^2 \end{cases}$$

und daraus folgt mit Hilfe der Bohrschen Frequenzbedingung

$$(13)\quad \begin{cases} \Delta = \frac{\nu}{R} - \frac{3}{4}z^2 \\ = \left[B_{p_1} + \frac{p_2}{2}(\eta-\varepsilon)\right]z + \left[C_{p_1} - \frac{p_1 p_2}{2}(\eta-\varepsilon)\right. \\ \left. - \frac{p_2}{4}\{(1+\varepsilon)^2 + p_2(1+\eta)^2\} + \frac{p_2}{2}\{\sigma_{p_2}(1+\varepsilon)+1+\eta\}\right]. \end{cases}$$

B_{p1} und C_{p1} haben wieder dieselbe Bedeutung wie in (9) und (10). Die Diskussion des letzten Gliedes von (13) ergibt bei Berücksichtigung von (5a) und der allgemein gültigen Ungleichung

$$p \geqq 2\sigma_p + 1$$

(vgl. auch Tab. II), daß C_{p1} um eine wesentlich positive Größe vermindert wird, während B_{p1} um eine solche zunimmt. Der Verlauf von (13) wird also ähnlich dem von (9) sein, so daß wegen der allzu geringen Neigung eine Übereinstimmung jedenfalls nicht zu erwarten ist. Tab. V enthält einige Werte von Δ für die hier allein in Betracht kommende Kombination $p_1 = 3$, $p_2 = 7$, die in Fig. 3 (Kurve IV) graphisch dar-

gestellt sind. a_2/a_{II} bedeutet das Radienverhältnis der Anfangsbahn und des *L*-Ringes. Die nächstgünstigere Kombination, für die $p_1 + p_2 = 10$ ist, ist $p_1 = 2$, $p_2 = 8$; hier ergibt sich z. B. für $z = 15$, $\Delta = -9{,}0$.

Tabelle V.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ ber. n. (13)	$\frac{a_2}{a_{II}}$
11	14,52	18,55	4,041
13	17,7	21,0	2,782
15	21,0	23,1	2,265
17	23,3	25,2	2,020
19	26,7	26,8	1,867

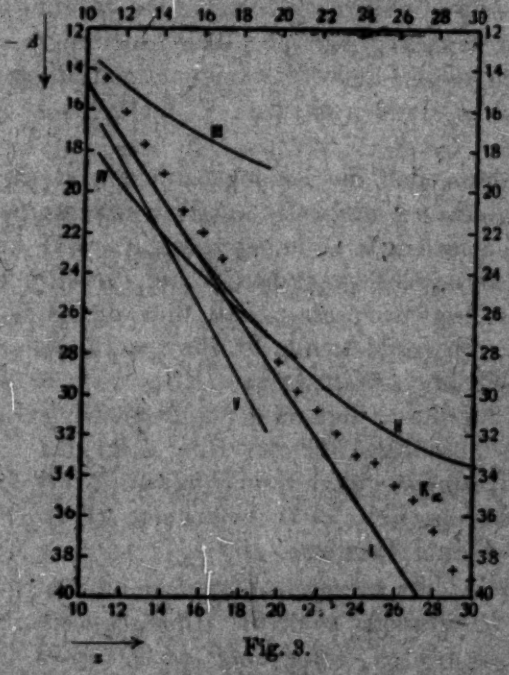


Fig. 3.

I: $p_1 = 3$; $p_2 = 0$. Ungestörte Gerade nach Debye.
II: $p_1 = 3$; $p_2 = 0$. Relativistisch korrigierte Kurve nach Debye.
III: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Berücksichtigung der Störung. Anfangsbahn zwischen Ring *I* und Ring *II*.
IV: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Berücksichtigung der Störung. Anfangsbahn zwischen Ring *II* und Ring *III*.
V: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Der *L*-Ring steht senkrecht auf dem *K*-Ring.

Wie die Radienverhältnisse a_2/a_{II} zeigen, befindet sich die hier angenommene Anfangsbahn schon sehr nahe an den äußeren „optischen" Elektronen. Wenn man annimmt, daß diese Elektronen sich auch in der durch den K-Ring definierten Ebene bewegen (was aber vermutlich nicht zutreffen wird), so kann man die durch sie verursachten Störungen auch noch in der hier befolgten Weise berücksichtigen. Da es sich hier wieder um die Störung eines Kreises durch einen äußeren Elektronenring handelt, so muß der Effekt derselbe sein wie früher in § 3, so daß die systematischen Abweichungen, die (13) ergibt, noch vergrößert würden. Nimmt man z. B. für $z = 15$, unter der Voraussetzung $p_1 = 3$, $p_2 = 7$, einen dreiquantigen äußeren Ring von 5 Elektronen an, so ergibt sich $\Delta = -28{,}0$, für einen zweiquantigen Ring (analog Vegards l-Ring) $\Delta = -22{,}6$. Natürlich hängt diese Störung besonders stark von der Ordnungszahl ab. Bei Natrium ($z = 11$), wo nur 1 Elektron diesen äußeren zweiquantigen Ring darstellen müßte, verändert sie den in Tab. V angegebenen Wert fast unmerklich.

Die Annahme, daß die Anfangsbahn von K_α *noch außerhalb des den L-Ring umgebenden nächsten Ringes* gelegen sei, würde im Falle niedriger Ordnungszahlen ($z = 11$ bis $z = 18$) das in ihr kreisende Elektron bereits auf die Atomoberfläche versetzen. Es zeigt sich aber, daß dies die Δ-Werte noch verschlechtert. So ergibt sich z. B. für $z = 15$, $p_1 = 3$, $p_2 = 7$ und einen äußeren zweiquantigen Ring von 5 Elektronen $\Delta = -24{,}95$, für einen einquantigen äußeren Ring $\Delta = -34{,}2$. Für einen dreiquantigen äußeren Ring folgt bei $z = 15$ der mit den Beobachtungen gut zusammenfallende Wert $\Delta = -20{,}3$; dagegen weicht der für $z = 18$ berechnete Wert $\Delta = -18{,}6$ schon weit von den Messungen ab.[1])

§ 5. Durch die vorangehenden, vor allem quantitativ gestützten Betrachtungen *kann die Unmöglichkeit als erwiesen angesehen werden, die K_α-Linie unter der Debye-Vegardschen Annahme $p_1 = 3$, $p_2 = 7$ darzustellen, wenn man außerdem noch voraussetzt, daß K- und L-Ring in eine Ebene fallen.* Es erhebt sich daher die Frage, wie man auch bei Berück-

1) Für $z = 18$ fehlt zwar die Messung; jedoch ergibt sich durch Interpolation, daß der beobachtete Wert von Δ bei etwa $-25{,}0$ liegen würde.

sichtigung der Störungen zu einer richtigen Darstellung von K_α auf Grund der Debyeschen Anschauungsweise kommen kann. Den Sommerfeldschen Vorschlag, „Ladungen *räumlich* in der Nähe des Kernes ober- und unterhalb der Äquatorebene (der Ebene des *K*-Ringes) anzuordnen" und so „von der Planimetrie zur Stereometrie des Atominneren zu schreiten"[1]), haben wir hier nicht verfolgt, da wir im Anschlusse an Debye und Vegard die Existenz eines ungeteilten, vollständigen *L*-Ringes aufrecht zu erhalten strebten.

Wie steht es aber mit der einfachen Annahme, *daß der L-Ring eine gegen die K-Ringebene quantenmäßig bestimmte Neigung besitzt*? Nach der Sommerfeldschen Theorie der Spektrallinien[2]) kann ein auf einem zweiquantigen Kreise den *H*-Kern umlaufendes Elektron sich in zwei zu einer ausgezeichneten Ebene geneigten Bahnebenen bewegen: entweder unter einer Neigung von 60° oder senkrecht zu ihr. Wir haben daher im folgenden den einfachsten Fall — *senkrechte Stellung des L-Ringes zum K-Ring* — durchgerechnet und teilen das Resultat unter allem Vorbehalt mit, um jedenfalls darauf hinzuweisen, daß sich hier vielleicht ein gangbarer Ausweg bietet. Dabei sehen wir sowohl von den magnetischen Verhältnissen wie von der Relativitätskorrektion ab, obwohl das erstere hier kaum noch gestattet ist.[3]) Solange

1) A. Sommerfeld, l. c. p. 180.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 1. § 7. 1916.

3) In der Theorie des Zeemaneffektes (A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 491. § 7. 1916) stellt sich nämlich heraus, daß die geneigte Bahnebene, wenn die ausgezeichnete Richtung durch ein Magnetfeld gegeben ist, eine Präzessionsbewegung von konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Richtung des Feldes ausführt. Nun erzeugt der *K*-Ring tatsächlich ein magnetisches Feld, dessen Richtung senkrecht auf seiner Ebene steht, so daß es nicht undenkbar wäre, daß der ganze *L*-Ring eine Präzessionsbewegung bzw. eine Drehung um das Lot zur Ebene des *K*-Ringes ausführt, wenn man sich letztere festgehalten denkt. Auf diese Weise würde man also im Mittel eine symmetrische Anordnung von Ladungen ober- und unterhalb der Äquatorebene erzielen, ohne dabei auf die Ringstruktur verzichten zu müssen. Allerdings besitzt der *L*-Ring auch ein magnetisches Feld, das die ganze Erscheinung wesentlich kompliziert. Die genaue Untersuchung, ob eine solche Anordnung überhaupt existieren kann und stabil ist (oder wenigstens quantentheoretisch stabil, wie das Wasserstoffmolekül), muß einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

jedoch das Modell noch nicht sichergestellt ist, dürfte wohl eine orientierende Untersuchung hinreichend sein.

Die Berechnung der elektrischen Störungen erfolgt wieder ganz ähnlich wie in § 2, nur daß das Potential der Kräfte, die zwei starre, konzentrische, aber unter dem Winkel ϑ geneigte Kreise mit den Radien a_1 und a_2 aufeinander ausüben, jetzt durch ein Doppelintegral gegeben wird. Denkt man sich beide Kreise gleichmäßig mit der Ladung $(-e)$ belegt, so ist das Potential:

$$\Phi = \frac{e^2}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\alpha\, d\beta}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2 a_1 a_2 \cos\varphi}},$$

wo

$$\cos\varphi = \cos\alpha \cos\beta - \sin\alpha \sin\beta \cos\vartheta .$$

Für

$$\vartheta = \frac{\pi}{2}$$

ist

$$\cos\varphi = \cos\alpha \cos\beta . \tag{14}$$

Wenn wir

$$\varkappa = \frac{a_1}{a_2} \tag{15}$$

und $a_1 < a_2$ voraussetzen, so können wir das Doppelintegral nach Potenzen von $\varkappa$ mit Kugelfunktionenkoeffizienten entwickeln. Dann ergibt sich für die radialen Störungskomponenten, die wegen der senkrechten Lage allein in Betracht kommen:

$$\begin{cases} -\dfrac{\partial \Phi}{\partial a_1} = \dfrac{e^2}{a_1^2} Q_0(\varkappa) = -\dfrac{e^2}{a_1^2} \cdot \dfrac{1}{\pi^2} \displaystyle\int_0^\pi \int_0^\pi [\varkappa^2 \cdot P_1(\cos\varphi) + 2\varkappa^3 P_2(\cos\varphi) \\ \qquad + \ldots + (m-1)\varkappa^m \cdot P_{m-1}(\cos\varphi) + \ldots]\, d\alpha\, d\beta , \\ -\dfrac{\partial \Phi}{\partial a_2} = \dfrac{e^2}{a_2^2} Q_0\left(\dfrac{1}{\varkappa}\right) = \dfrac{e^2}{a_2^2} \cdot \dfrac{1}{\pi^2} \displaystyle\int_0^\pi \int_0^\pi [P_0(\cos\varphi) + 2\varkappa P_1(\cos\varphi) \\ \qquad + \ldots + (m+1)\varkappa^m \cdot P_m(\cos\varphi) + \ldots]\, d\alpha\, d\beta . \end{cases}$$

Wegen

$$\int_0^\pi \int_0^\pi P_{2n-1}(\cos\alpha \cos\beta)\, d\alpha\, d\beta = 0 ; \quad \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi P_{2n}(\cos\alpha \cos\beta)\, d\alpha\, d\beta = P_{2n}^2(0)$$

und mit der Abkürzung

$$c_n = P_{2n}^2(0) \qquad \text{[vgl. (6)]}$$

ergibt sich

$$Q_2(x) = -\sum_{n=1}^{\infty} 2n\, c_n \cdot x^{2n+1}, \tag{16}$$

$$Q_2\left(\frac{1}{x}\right) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\, c_n \cdot x^{2n}; \tag{16a}$$

infolgedessen ist stets

$$Q_2(x) > 0; \quad Q_2\left(\frac{1}{x}\right) < 1. \tag{17}$$

Es ist bemerkenswert, daß

$$Q_2\left(\frac{1}{x}\right)$$

innerhalb eines ziemlich beträchtlichen Intervalls (zumindest von $x = 0{,}640$ bis $x = 0{,}850$) durch eine lineare Funktion von x

$$Q_2\left(\frac{1}{x}\right) = -0{,}3 \cdot x + 1{,}072$$

auf drei Dezimalstellen genau dargestellt werden kann.

Wir nehmen also an, daß der L-Ring senkrecht zu der Ebene des K-Ringes steht, und daß die in dieser Ebene liegende Anfangsbahn von K_α durch den zweiquantigen Kreis innerhalb des L-Ringes approximiert werden kann. Das Radienverhältnis

$$x = \frac{a_2}{a_{II}}$$

kann für jede einzelne Ordnungszahl, ähnlich wie in § 3 erwähnt wurde, durch sukzessive Approximation bestimmt werden. In Tab. VI sind einige der berechneten Δ-Werte und die zugehörigen Radienverhältnisse x angegeben unter der Voraussetzung $p_1 = 3$, $p_2 = 7$. Die Abweichungen sind zwar ziemlich beträchtlich (was aber in Anbetracht der gemachten Vernachlässigungen zu erwarten war), dafür verlaufen sie aber, wie man aus der graphischen Darstellung (Fig. 8, Kurve V) entnehmen kann, *fast streng linear*. In Fig. 3 sind, um einen Vergleich zu ermöglichen, außer der Debyeschen Darstellung von K_α mit und ohne Relativität die nach (9) und (13) sowie nach der jetzigen Auffassung berechneten Kurven eingezeichnet. Während die Störungen

Tabelle VI.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ ber.	$\frac{a_2}{a_{II}}$
11	14,52	17,11	0,677
13	17,7	20,6	0,745
15	21,0	24,0	0,793
17	23,3	27,6	0,825
19	26,7	31,1	0,850

bei der ebenen Anordnung, schon bevor sich der Einfluß der Relativitätskorrektion geltend macht, eine ganz unzulässige Krümmung der Kurvenbilder zur Folge haben, lassen sich die Δ-Werte der Tabelle VI mit großer Genauigkeit durch eine Gerade wiedergeben, welche eine stärkere Neigung als die Debyesche Gerade besitzt. Diese letztere Tatsache ist aber auch von wesentlicher Bedeutung. Während nämlich die Debyesche Darstellung mit Relativität (Kurve II) von $z = 19$ ab lauter positive Abweichung ergibt, würde jetzt bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektion das Minimum der relativistischen Kurve tiefer zu liegen kommen und dadurch eine bessere Darstellung für hohe Ordnungszahlen, vor allem aber für den Bereich $z = 19$ bis $z = 30$, ermöglichen. Vielleicht ist daher die Hoffnung berechtigt, bei genauerer Durchrechnung des Modelles einen besseren Anschluß an die Beobachtungen gewinnen zu können, der zugleich den vorhandenen Störungen Rechnung trägt. *Jedenfalls ist aber gezeigt, daß die vorgeschlagene räumliche Anordnung qualitativ richtigere Ergebnisse liefert als die zuerst besprochene ebene Anordnung.*

Wenn man die Rechnung unter der Voraussetzung $p_1 = 2$, $p_2 = 8$ und unter Annahme der gleichen zweiquantigen Anfangsbahn durchführt, ergibt sich für $z = 15$, $\Delta = -9{,}9$, woraus man ersieht, daß sich hier kein Anlaß für die Bevorzugung dieser Elektronenzahlen für den K- und L-Ring ergeben kann. Die Annahme einer Anfangsbahn von K_a in der K-Ebene, aber mit größerem Radius als dem des L-Ringes, ergibt für $z = 15$, $p_1 = 3$, $p_2 = 8$, $\Delta = -25{,}35$, so daß auf diesem Wege jedenfalls keine Verbesserung der Δ-Werte zu erzielen ist.

Daß die Störungen bei der räumlichen Anordnung die in Fig. 3 ersichtlichen Abweichungen von der Debyeschen ungestörten Darstellung ergeben müssen, läßt sich auch all-

gemein auf Grund der Gleichung (9) einsehen. Wegen (17) kann man ähnlich wie in (7)

$$Q_s(x) = -\varepsilon_s; \quad Q_s\left(\frac{1}{x}\right) - 1 = \eta_s$$

setzen, wobei ε_s und η_s aber jetzt *negative* Größen bedeuten. Aus den Entwicklungen (16) und (16a) ergibt sich dann

$$\varepsilon_s = \sum_{n=1}^{\infty} 2n\, c_n \cdot x^{2n+1}; \quad \eta_s = \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\, c_n \cdot x^{2n}.$$

Es ist also

$$\eta_s - \varepsilon_s < 0.$$

ε_s und η_s haben analoge Bedeutung wie ε und η in (9). Man sieht also, daß der Koeffizient von z verkleinert wird, daß die Neigung der Kurve daher größer geworden ist, weil ja B_{s1} stets negativ ist. Über das zweite Glied auf der rechten Seite von (9) läßt sich hingegen allgemein keine Aussage machen.

Wir haben uns im vorstehenden darauf beschränkt, den Einfluß der Störungen auf Grund der Debyeschen Anschauungsweise über den Emissionsvorgang von K_α klarzustellen und dabei gefunden, daß die daraus gefolgerten Abweichungen bei der ebenen Anordnung mit den Messungen völlig unvereinbar sind. Infolgedessen waren wir genötigt, eine räumliche Anordnung in Vorschlag zu bringen, die wenigstens qualitativ richtige Abweichungen zu geben imstande ist. Verzichtet man hingegen auf die Debyeschen Vorstellungen, so können sich die Verhältnisse natürlich ganz anders gestalten. Wenn man etwa, im Sinne der älteren Kosselschen Anschauungsweise sich die Linien durch Sprung des abgesprengten Elektrons *von Ring zu Ring* erzeugt denkt, so werden, soweit sich übersehen läßt, hier die von den Störungen bedingten Abweichungen quantitativ viel geringer ausfallen.[1]) Doch kann vielleicht auch hier die Annahme einer quantenmäßigen Neigung des L-Ringes gegen die K-Ringebene mit ihren Konsequenzen für das Atommodell von Nutzen sein.

Mit weiteren Untersuchungen, die besonders die anderen Linien der K-Serie und die L- und M-Serie betreffen, sind wir zurzeit beschäftigt.

Berlin, im März 1918.

1) Vgl. dazu A. Smekal, l. c.

(Eingegangen 6. Mai 1918.)

Anmerkung bei der Korrektur.

Mit dem gleichen Thema befassen sich zwei soeben erscheinende Arbeiten von A. Sommerfeld und J. Kroo (Phys. Zeitschr. 19. p. 297 und 307. 1918). Speziell die Sommerfeldsche Arbeit hat mit der unsrigen manche Berührungspunkte. Allerdings stimmen wir in der Auffassung der Debyeschen Theorie der K_α-Linie nicht mit Sommerfeld überein. Während nämlich Sommerfeld (l. c. p. 299, Spalte 1 unten) die zweiquantige Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons bei Debye *für den L-Ring erklärt*, sind wir der Ansicht, daß — nach Debyes Theorie — *diese Anfangsbahn zwischen dem einquantigen K-Ring und einem zweiquantigen, mehrfach besetzten L-Ring liegt.* Wäre nämlich die Anfangsbahn des einzelnen Elektrons der *L*-Ring selbst, so müßte im Endzustand, der nach Debyes Auffassung der „normale Zustand" ist, der *L*-Ring *leer* sein. Das aber scheint uns, in Hinsicht auf die Entstehung der *L*-Serie, nicht angängig zu sein. Die Sommerfeldsche Auffassung, der auch Herr Kroo sich anschließt, nach der der Sprung des Elektrons *von Ring zu Ring* stattfindet, scheint uns — im Gegensatz zu Debyes Vorstellung — dem spezifisch Kosselschen Ideenkreis anzugehören.

3. *Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblicke auf das Himmelslicht:* von F. v. Hauer.

Als Ursache für die Entstehung des Himmelslichtes und seiner komplizierten Polarisationsverhältnisse wird vor allem die Zerstreuung des Sonnenlichtes an den Luftmolekeln angesehen. Diese führt nach Rayleigh[1]) dazu, daß ein einfallender Lichtstrahl so zerstreut wird, daß die Intensität des in der Richtung φ zum einfallenden Strahl abgebeugten Lichtes, wenn J_0 die einfallende Intensität ist, proportional wird zu

$$J \sim J_0 (1 + \cos^2 \varphi)/\lambda^4 \quad (\lambda = \text{Wellenlänge}).$$

Die Größe der Polarisation, d. h. die Intensität des polarisierten Lichtanteiles geteilt durch die Gesamtintensität in der betreffenden Richtung, soll dabei gegeben sein durch

$$P = \frac{1 - \cos^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi}.$$

Daneben[2]) ist natürlich auch die Zerstreuung bzw. Reflexion und Brechung an *allen* in der Atmosphäre vorhandenen optischen Inhomogenitäten in Rechnung zu ziehen, dabei außer denen, die im Sinne der Rayleighschen Theorie klein gegen den Kubus der Lichtwellenlänge sind, auch solche, die groß gegen λ^3 oder eventuell von der gleichen Größenordnung sind, also vor allem Wassertröpfchen und Staub, sowie Stellen von Temperatur- und Dichteschwankungen, kurz allen Stellen, an denen der Brechungsexponent verschiedene Werte durchläuft. Bei Temperatur- und Dichteschwankungen muß sowohl an Übergänge zwischen den verschiedenen Schichten der Atmosphäre

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41. p. 107 u. 274. 1871 sowie 12. p. 81. 1881.

2) Als zusammenfassende Darstellungen des ganzen Gebietes: Pernter-Exner, Meteorologische Optik, und Busch u. Jensen, Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation.

gedacht werden als auch an die in jedem Gase vorhandenen spontanen Schwankungen infolge der thermischen Agitation. Ferner kann Fluoreszenzlicht vorhanden sein, und die sich aus allen diesen Faktoren ergebende Zerstreuung der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre kann durch Absorption (Eigenfarbe) oder besonders durch sekundäre Zerstreuung, d. h. durch Zerstreuung des vom übrigen Himmel sowie von der Erdoberfläche kommenden Lichtes beträchtlich geändert werden. Das von anderen Himmelskörpern kommende Licht (Mond, Sterne, Zodiakallicht) dürfte wahrscheinlich keine hervorragende Rolle spielen.

Die von der Rayleighschen Theorie geforderten Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse können, wie kürzlich Born[1]) gezeigt hat, durch aus der Anisotropie der Molekel geforderte Kreiselbewegungen Abweichungen erleiden, so daß auch senkrecht zu der Richtung des einfallenden Strahles keine vollständige Polarisation vorhanden ist. wie sie sich aus obiger Formel für P ergäbe.

Es müssen zunächst die Gesetze aller dieser Erscheinungen festgestellt sein, um zu einer völligen Klarlegung zu gelangen; aber auch dann wird wohl eine eindeutige Lösung, d. h. eine Entscheidung, wieviel jeder einzelne dieser Faktoren tatsächlich zur Entstehung des Himmelslichtes beiträgt, schwer möglich sein.

Die zahlreichen, sowohl am Himmelslichte als auch im Laboratorium mit künstlich erzeugten trüben Medien vorgenommenen Messungen der *Intensität* des abgebeugten Lichtes[2]) (bezogen auf das einfallende als Funktion der Wellenlänge) haben gezeigt, daß einerseits die Zerstreuung des Lichtes an Teilchen, die klein sind gegen die Lichtwellenlänge, in bezug auf ihre Intensität der Rayleighschen Theorie folgt, und daß andererseits eine derartige Zerstreuung die *Hauptursache* für die Entstehung des Himmelslichtes bildet. Es wäre hierbei die Frage zu erwägen, ob nicht die in der Atmosphäre vorhandenen Ionen eine besondere Rolle spielen.

Über die Lichtzerstreuung an Teilchen, deren Durchmesser von der Größenordnung der Wellenlänge sind, liegen

1) M. Born, Ber. d. D. Physik. Ges. 19. p. 143. 1917 u. 20. p. 16. 1918.

2) Vgl. die zitierten ausführlichen Zusammenfassungen.

eine Reihe von Untersuchungen vor, die sich mit dem an einzelnen kolloidalen Teilchen abgebeugten Lichte befassen (vgl. unter anderem besonders die Theorie von Mie).[1]) Diese sowie auch eine aus den letzten Jahren stammende Berechnung Rayleighs[2]) können uns aber in Hinsicht auf das Himmelslicht wenig helfen, da die Zusammensetzung des abgebeugten Lichtes hier natürlich wesentlich von dem für die Größe der Teilchen herrschenden Verteilungsgesetz abhängt, das uns völlig unbekannt ist. Es kann aber wohl angenommen werden, daß derartige Teilchen in der Atmosphäre sehr selten sind, zumal so kleine Wassertröpfchen wegen der bei der stark gekrümmten Oberfläche hohen Dampfspannung rasch verdampfen müßten. Über die *Polarisation* des an Teilchen von der Größenordnung der Lichtwellenlängen abgebeugten Lichtes liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor (außer dem wenigen weiter unten, p. 150, Gesagten). Einer ausführlichen Behandlung zugänglich wären vielleicht die aus den spontanen Dichteschwankungen in der Luft sich ergebenden Inhomogenitäten.[3]) Soweit die Ausdehnung derselben klein gegen die Wellenlänge ist, gilt auch für sie das Rayleighsche Zerstreuungsgesetz.

Warum auch in neuerer Zeit gelegentlich noch ein Zerstreuungsgesetz angenommen wird, bei dem die Intensität des abgebeugten Lichtes proportional zu λ^{-2} wäre, wie sie aus der alten, längst widerlegten Wasserbläschentheorie von Clausius gefolgert wurde, ist mir nicht recht verständlich.[4]) Die bisherigen, allerdings noch nicht abschließenden Ergebnisse hierüber scheinen die Annahme jedenfalls nicht zu rechtfertigen.[5]) Es ist bei Zerstreuung an groben Teilchen, deren Dimensionen groß gegen die Wellenlänge sind, zu unterscheiden, ob diese auf Flächen, deren Länge und Breite groß gegen die Wellenlänge sind, nur Unebenheiten kleiner als die Wellenlänge haben, oder ob jedes Teilchen unregelmäßig, wie

1) J. Mie, Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908.

2) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 90. p. 219. 1914.

3) Ann. d. Phys. 25. p. 205. 1908.

4) Vgl. Busch u. Jensen, l. c. In den diesbezüglichen Arbeiten von Clausius ist das Gesetz nicht ausgesprochen (Clausius, Ann. d. Phys. 62. p. 294. 1847; 76. p. 161. 1849; 78. p. 543. 1853.

5) Vgl. besonders J. Stark, Ann. d. Phys. 62. p. 353. 1897 u. Compan, C. R. 128. p. 1226. 1899. Weitere Untersuchungen hierüber sind im hiesigen Institut im Gange.

ein Haufen kleinerer Teilchen, geformt ist. Im ersten Falle wird es spiegelnde Reflexion zeigen, im zweiten diffuse. Die Lichtzerstreuung an diffus reflektierenden Teilchen bzw. Flächen ist in neuerer Zeit von Dimmer[1]) und Navrat[2]) studiert worden. Es muß darnach angenommen werden, daß die Anwesenheit grober Teilchen vermindernd auf die Polarisation des Himmelslichtes einwirkt.

Für die Möglichkeit der Zumischung von Luminiszenzlicht zum Himmelslicht scheinen mir besonders die auch bei reiner Atmosphäre stets niedrigen Polarisationswerte am Himmel zu sprechen. Auf die Farbe des Himmelslichtes kann auch die Absorption der Luft einen Einfluß haben, besonders die blaue Farbe des Ozons[3]); freilich kann dieser Einfluß nur untergeordneter Natur sein, denn die Sonne selbst erscheint ja nicht blau. Der Einfluß der sekundären Zerstreuung auf die Polarisation wurde vor kurzem von F. Ahlgrimm[4]) studiert (dort auch ausführliche Literaturangaben). In bezug auf die Farbe, d. h. die spektrale Intensitätsverteilung, meinte Nichols[5]) im Himmelslichte das Chlorophyllspektrum als Folge des an der Erdoberfläche reflektierten und in der Luft sekundär zerstreuten Lichtes nachweisen zu können. Er beobachtete nämlich das Spektrum des Himmelslichtes bei beleuchteter und bei beschatteter Landschaft und trug das Verhältnis der Intensitäten als Funktion der Wellenlänge auf. Die so erhaltene Kurve zeigte dann ein Maximum bei 0,625 μ und ein Minimum bei 0,525 μ; das Maximum soll mit der Stelle größter Durchlässigkeit im Spektrum des Chlorophylls und das Minimum mit einem der stärksten Absorptionsbänder zusammenfallen. In der folgenden Tabelle gebe ich Messungen von Engelmann[6]) wieder über die Durchlässigkeit lebender

1) G. Dimmer, Wiener Ber. 117. IIa. p. 913. 1908; 119. p. 1073. 1910; 120. p. 283 u. 973. 1911.

2) V. Navrat, Wiener Ber. 120. IIa. p. 1229. 1911; 121. p. 1289. 1911.

3) Neuerdings Pring, Proc. Roy. Soc. 90. p. 216. 1914, woselbst weiterere Literatur.

4) F. Ahlgrimm, Zur Theorie der atmosphärischen Polarisation. Kieler Diss. 1915.

5) E. L. Nichols, Phys. Rev. 26. p. 497. 1908.

6) Th. W. Engelmann, Botanische Zeitung 1887; der Botaniker Hr. Prof. Ursprung hatte die Güte, mich auf diese Messungen hinzuweisen. Weitere Angaben vgl. Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. 4.

Blätter (1. Blätter von Festuca, 2. Blätter von Hedera); angegeben ist dabei der Quotient der durchgelassenen Intensität durch auffallende $\times 100$.

λ in μ	1.	2.	λ in μ	1.	2.
0,71	65	64	0,56	48,5	43,3
0,69	30	34,4	0,55	50,0	45,6
0,68	12,5	—	0,54	50,0	44,4
0,675	9,2	11,1	0,53	48,5	42,2
0,67	10,5	—	0,52	37,0	35,0
0,66	17,5	21,1	0,51	24,5	26,7
0,65	22,5	26,7	0,50	15,5	12,8
0,64	29,8	33,3	0,49	11,0	9,0
0,63	29,0	31,1	0,48	10,5	10,0
0,62	33,5	35,6	0,47	8,0	8,3
0,61	33,5	36,1	0,46	9,0	7,8
0,60	39,0	40,0	0,45	8,5	7,2
0,59	37,0	36,0	0,44	7,5	5,0
0,58	41,5	37,7	0,43	6,5	4,5
0,57	47,5	41,7			

Demnach ist bei $\lambda = 0{,}525\ \mu$ kein Minimum der Durchlässigkeit; die Stelle ist vielmehr in der Nähe des Maximums. Andererseits ist bei $\lambda = 0{,}625\ \mu$ kein Maximum der Durchlässigkeit. Nun werden allerdings über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls sehr verschiedene Angaben gemacht, die zum großen Teil darauf zurückzuführen sind, daß dabei verschiedene Stoffe untersucht wurden (nach Extraktion aus dem Blatte). Deshalb wurden hier Messungen, die am lebenden Blatte selbst gemacht sind, wiedergegeben. Von Nichols selbst sind in einer früheren Veröffentlichung[1]) (gemeinsam mit E. Merrit) Messungen an einem alkoholischen Blattextrakt gegeben, die zwar ein wesentlich anderes Bild geben (wohl aus obgenannten Gründen), aber doch auch nicht die größte Durchlässigkeit und ein starkes Absorptionsband an den angegebenen Stellen zeigen. Es muß demnach das behauptete Auftreten des Chlorophyllspektrums im Himmelslichte als nicht erwiesen bezeichnet werden.

Es hat nun Pernter[2]) schon im Jahre 1901 einen neuen Weg für das Studium der Frage nach der Entstehung des Himmelslichtes gewiesen, indem er untersuchte, ob in künstlich hergestellten trüben Medien die Polarisation in den ein-

1) E. L. Nichols u. E. Merrit, Phys. Rev. 19. p. 26. 1904.
2) J. M. Pernter, Denkschriften d. Wiener Akad. d. Wiss. 1901.

zelnen Farben die nämlichen Verschiedenheiten aufweise, wie sie im Himmelslichte gefunden werden.

Zu diesem Zwecke ließ Pernter jeweils einen Teil des prismatischen Spektrums einer Bogenlampe in einen mit einer Mastixemulsion in Wasser gefüllten Trog fallen und maß mit dem Cornuschen Polarimeter die Polarisation des Lichtes senkrecht zu der Richtung des einfallenden Strahles. Seine dabei erhaltenen Resultate, die ich nur zum geringsten Teile bestätigen kann, waren:

1. Das seitlich zerstreute Licht ist um so weniger polarisiert, je weißlicher das Blau desselben ist, d. h. je mehr Mastix in der Lösung ist.

2. Für gut und ziemlich blaue Töne des zerstreuten Lichtes ist das Maximum der Polarisation im Grün, das Minimum im Rot.

3. Bei stark weißlichen Tönen hat die Polarisation ihren höchsten Wert im Rot und nimmt gegen die kürzeren Wellen stetig ab.

4. Die Größe der Polarisation hängt von der Intensität des auffallenden Lichtes ab.

Punkt 1 und 3 werden durch die Anwesenheit gröberer Teilchen erklärt, die die Polarisation überhaupt herabsetzt, bzw. wenn der Durchmesser der Teilchen noch als klein gegen die Wellenlänge der roten Strahlen, aber nicht mehr gegen die der blauen aufgefaßt werden kann, besonders die Polarisation des blauen Lichtes herabsetzt.

Punkt 4 (und damit auch Punkt 2) wird, allerdings unter allem Vorbehalte, durch Auftreten von Fluoreszenzlicht zu erklären versucht, das unpolarisiert ist und dadurch die Polarisation herabsetzen soll.

Von Pernter wurden auch Polarisationsmessungen in der Atmosphäre ausgeführt, bei denen er für erträglich blauen Himmel das Polarisationsmaximum im Grün fand, für weißlichen Himmel jedoch im Rot. Dieses Ergebnis schien gut zu dem mit der Mastixlösung erhaltenen zu passen. Neben den Penterschen liegen auch heute noch recht wenig Messungen der atmosphärischen Polarisation in verschiedenen Farben vor. Der Grund hierzu mag wohl in der großen Veränderlichkeit der atmosphärischen Polarisationsverhältnisse zu suchen sein, die gewöhnlich nicht einmal während einer Mes-

sungsreihe konstant bleiben. Jensen und auch Hurion[1]) fanden keine bedeutenden Differenzen der Polarisationswerte beim Vorschalten eines roten oder grünen bzw. roten oder blauen Glases. Dagegen fand Piltschikoff[1]) besonders bei geringer Polarisation einen wesentlich höheren Wert für Blau als für Rot, und Nichols[2]) endlich gibt an, es könnten nahezu alle möglichen Fälle auftreten, d. h. Maximum bald im Rot, bald im Grün, bald im Blau, Minimum im Grün und höhere Werte an den Enden des Spektrums sowie gleiche Polarisationswerte für alle Farben. Nichols erklärt das Auftreten des Polarisationsmaximums im Blau durch das Vorhandensein grober Teilchen. Diese reflektieren unpolarisiertes Licht und da die Intensität desselben relativ zu dem an kleinen Teilchen zerstreuten Lichte im Rot größer sein muß als im Blau, so wird dadurch die Polarisation mehr im Rot herabgesetzt als im Blau, also ein Polarisationsmaximum im Blau hervorgerufen. Das Maximum im Rot wird wie bei Pernter erklärt. Das Maximum im Grün soll durch das Vorhandensein von Teilchen, die für das grüne Licht als klein gegen die Wellenlänge, für das blaue Licht aber nicht mehr als solche gelten können, hervorgerufen sein, neben groben Teilchen, die die Polarisation im Rot herabdrücken. Bedenkt man, daß die Wellenlängen des grünen und blauen Lichtes ja nicht gar so sehr verschieden sind (der größte Teil des Anstieges liegt zwischen 0,475 und 0,530 μ), so erscheint diese Erklärung ungenügend. Durch Kombination dieser Fälle sollen die übrigen beiden erklärt werden, eventuell unter Beeinflussung durch Absorption.

Ich habe nun in der Absicht, den von Pernter gewiesenen Weg weiter zu verfolgen, zunächst die Pernterschen Ergebnisse nachgeprüft. Zu diesem Zwecke wurde ebenfalls ein (durch Blendung der Linse) möglichst parallelstrahliges Spektrum entworfen und durch einen 0,5 cm breiten Schlitz ein Teil hiervon ausgeblendet. Hinter diesem Schlitze befand sich ein innen mit gutem schwarzem Mattlack überzogenes Becherglas von ca. 11 cm Durchmesser durch dessen Mitte das parallele Strahlenbündel fiel. An Stelle eines parallelwandigen Troges war ein Becherglas gesetzt worden, um unter ver-

1) Vgl. Busch u. Jensen, Tatsachen und Theorien. p. 440.
2) E. L. Nichols, Phys. Rev. 26. p. 507. 1908.

schiedenen Winkeln ohne Störung durch polarisierende Wirkung der Wand beobachten zu können. Durch Verschieben des mit einer Schraube in einer Schlittenführung verstellbaren Spaltes konnten, ohne an Schlitz oder Becherglas rühren zu müssen, verschiedene Spektralbereiche benutzt werden. Die zur Beobachtung des seitlich zerstreuten Lichtes notwendige große Helligkeit bei doch ziemlich guter Parallelität der Strahlen geht natürlich auf Kosten der Reinheit des Spektrums, weshalb ich von einer Wellenlängenbestimmung der verwendeten Strahlen wie auch Pernter, überhaupt absah und mich mit Angabe der Farbe des betreffenden Spektralbereiches begnügte. Es wurde nun mit dem Cornu-Martens'schen[1]) Polarimeter die Polarisation, d. h. der Quotient: Intensität des polarisierten Anteiles dividiert durch die Gesamtintensität gemessen. Neben der schon von Cornu erwähnten und bei Pernter (l. c.) besprochenen Unsicherheit in der Einstellung gegen die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes kann auch noch ein beträchtlicher Fehler dadurch entstehen, daß die Durchlässigkeit des Apparates für die beiden Polarisationsrichtungen nicht gleich ist; denn auch bei Eintritt unpolarisierten Lichtes (als unpolarisiert daran kenntlich, daß nach Gleichstellung der beiden Felder durch Einstellen des Nicols, Drehen des ganzen Apparates die Gleichheit nicht stört) war die Schwingungsrichtung des Nicols nicht 45° gegen die Schwingungsrichtungen des Wollastonprismas gedreht. Es äußert sich dies darin, daß nach erfolgter Gleichstellung bei Drehung des Nicols um 90° keine Gleichheit mehr besteht. Dieser Fehler muß durch Anbringen einer ein für alle Mal ermittelten Korrektur ausgeglichen werden. Es ergibt sich leicht, daß, wenn das Intensitätsverhältnis der beiden das Wollastonprisma verlassenden Komponenten statt Eins, gleich ist $1 + \delta$, das Polarisationsverhältnis P statt $\cos 2\alpha$ gleich

$$P = \cos 2\alpha - \delta/2 \sin^2 2\alpha$$

wird, wo α den abgelegenen Winkel bedeutet. Ist nämlich p der polarisierte Anteil und N der unpolarisierte, so ist

1) A. Cornu, Assoc. franç. pour l'avancement des Sciences de la Rochelle 1882 (zitiert nach Pernter, l. c.) und M. Martens, Physik. Zeitschr. 1, p. 299. 1900. — Das Instrument wurde mir von Hrn. Prof. Gockel, auf dessen Anregung hin ich mich dem Studium der Polarisationserscheinungen zuwandte, gütigst zur Verfügung gestellt.

$$\frac{N/2}{N/2 + p} = \operatorname{tg}^2 \alpha (1 + \delta),$$

woraus sich für $P = p/N + p$ ergibt

$$P = \frac{\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha - \delta \sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha + \delta \sin^2 \alpha},$$

was für kleines δ in obigen Ausdruck übergeht.

Beachtenswert ist ferner ein Umstand, der von Pernter anscheinend nicht berücksichtigt wurde, nämlich, daß das aus einem prismatischen Spektrum stammende Licht von vornherein durch Brechung polarisiert ist. Die Größe dieser Polarisation (für die ich merkwürdigerweise weder in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, noch sonst irgendwo Angaben finden konnte) ergibt sich leicht aus den Fresnellschen Gleichungen. Sind nämlich φ und ψ Einfalls- und Brechungswinkel gegen die erste Prismenfläche, ferner ψ' und χ gegen die zweite Prismenfläche, so erhalten wir das Polarisationsverhältnis R durch den Ausdruck

$$R = \frac{1 - \cos^2(\varphi - \psi)\cos^2(\psi' - \chi)}{1 + \cos^2(\varphi - \psi)\cos^2(\psi' - \chi)}.$$

Für ein 60° Prisma in der Stellung des Minimums der Ablenkung, wie es hier verwendet wurde, ist $\varphi = \varphi'$ und $\psi = \psi' = 30°$, also

$$R = \frac{1 - \cos^4(\varphi - 30)}{1 + \cos^4(\varphi - 30)}.$$

Dabei ist, wenn n das Brechungsverhältnis ist, φ gegeben durch $\sin \varphi = 2n$. Kennt man die Dispersion des Prismas, so lassen sich die genannten Winkel leicht angeben und mit Hilfe der beiden Ausdrücke (die Minimumstellung ist selbstverständlich nur für eine Wellenlänge vorhanden, für die anderen müssen alle vier Winkel ausgerechnet werden) die Polarisation in den verschiedenen Spektralbezirken angeben. Sie war im vorliegenden Falle

für λ	0,688 μ	0,502 μ	0,446 μ
$R =$	− 0,17	− 0,18	− 0,191

An dem beobachteten Polarisationsverhältnis des seitlich zerstreuten Lichtes (p) ist wegen dieser Polarisation des auffallenden Strahles noch eine Korrektur anzubringen, die sich auf folgende Weise ergibt. Es seien r und l die Intensi-

täten in den zwei senkrecht zueinander stehenden Schwingungsrichtungen des einfallenden Strahles, so ist sein Polarisationsverhältnis

$$R = \frac{r - l}{r + l}$$

und wenn αr und βl die entsprechenden Intensitäten des zerstreuten Teiles sind, so ist das beobachtete Polarisationsverhältnis

$$p = \frac{\alpha r - \beta l}{\alpha r + \beta l},$$

während der beim Einfall von unpolarisiertem Lichte sich ergebende Wert wäre

$$p = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}.$$

Da sich aus dem Ausdruck für p ergibt

$$\frac{\alpha r}{\beta l} = \frac{1 + p}{1 - p}$$

und aus dem für R ebenso

$$\frac{r}{l} = \frac{1 + R}{1 - R},$$

so finden wir durch Division α/β und daraus schließlich das Polarisationsverhältnis, wie es für einfallendes unpolarisiertes Licht sich ergäbe zu

$$P = \frac{(1 + p)(1 - R) - (1 - p)(1 + R)}{(1 + p)(1 - R) + (1 - p)(1 + R)} = \frac{p - R}{1 - pR}.$$

Die so korrigierten Werte sind in den Tabellen mit P_e bezeichnet.

Diese Polarisation kann aber durch Staub und die Wirkung der Lösung auf den Strahl ein wenig verringert werden.

Bei den folgenden Messungen wurde immer von der nämlichen Mastixlösung ausgegangen (1 g Mastix auf 87 g Alkohol)[1]), von der die jeweils entsprechenden Volumina einem Liter Wasser zugesetzt wurden. Beobachtet wurde zunächst immer senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles. Zur Bestimmung des Winkels zwischen einfallendem und zerstreutem Licht waren an dem Becherglase Marken angebracht, die

1) Nach E. Brücke, Ann. d. Phys. 88. p. 382. 1853.

anvisiert wurden. Die ersten Messungen schienen nun die Pernterschen Angaben, daß das Polarisationsmaximum bei schwachen Lösungen im Grün liege, zu bestätigen. Es wurde nämlich beobachtet:

Tabelle I.

Lösung[1])	a) von 25‰		b) 1‰		c) 1‰	
	P	P_c	P	P_c	P	P_c
Rotorange	0,914	0,939	0,906	0,932	0,89	0,921
Grün . . .	0,881	0,916	0,923	0,946	0,92	0,943
Blau . . .	0,874	0,913	0,914	0,944	0,895	0,928

Bei der stärkeren Lösung war das Maximum, ebenfalls wie bei Pernter, im Rot. Freilich war es bei Pernter erst bei 2 Proz. im Rot gefunden worden, hier aber schon bei 2 Prom.

Es wurden nun einige Messungen gemacht, um die Wirkung eines Susatzes von groben Teilchen zu beobachten (Tab. 2). Bei a) und b) waren als grobe Teilchen zerriebene Kreideteilchen genommen, die durch einen durch die Mastixlösung getriebenen Luftstrom am Absetzen verhindert wurden. Der Luftstrom, obwohl seitlich des Strahles, hatte zur Folge, daß auch kleine Luftbläschen sich an der Reflexion beteiligten. Bei c) und d) waren als grobe Teilchen bloß diese Luftbläschen genommen. Sie bewirken eine Totalreflexion, verhalten sich also insoferne wesentlich verschieden von anderen Teilchen.

Tabelle 2.

Lösung	a)		b)		c)		d)	
	P	P_c	P	P_c	P	P_c	P	P_c
Rotorange . .	0,689	0,769	0,496	0,613	0,542	0,652	0,405	0,538
Grün	0,676	0,764	0,54	0,665	0,589	0,695	0,436	0,579
Blau	0,638	0,738	0,569	0,685	0,617	0,722	0,455	0,594

Die Mastixlösungen der Tab. 2 sind die gleichen wie in Tab. 1, nur durch den Zusatz der groben Teilchen verändert, müssen also paarweise miteinander verglichen werden. Man sieht wie bei b) und c) das Polarisationsmaximum durch die grobet Teilchen vom Grün in das Rot verrückt wird. d) entspricht

1) Die Lösungen sind stets in (Volum-) Promille der alkoholischen Mastixlösung gegen Wasser gegeben.

der gleichen Lösung wie c), die am nächsten Tage mit stärkerem Luftstrome nochmals gemessen wurde.

Es mußte aber neben dem schon erwähnten Umstande, daß das Maximum im Rot schon bei so niedrigen Konzentrationen auftrat, auch auffallen, daß das Maximum im Grün nur deutlich auftritt bei einer Lösung (1 c), die trotz gleicher Konzentration niedrigere Polarisationswerte aufwies als die vorhergehende. Das schien darauf hinzuweisen, daß hier ein Nebenumstand die Polarisation herabgesetzt habe, und zwar besonders im Blau und Rot. Auch bei weiteren Messungen erwiesen sich die erhaltenen Resultate als unsicher, was auf störende Wirkung falschen Lichtes schließen ließ, die ja auch bei Pernter sich bemerkbar gemacht hatte. Wurde nun die Lösung noch peinlicher gegen alles falsche Licht geschützt, wobei besonderes Augenmerk darauf gerichtet wurde, daß überhaupt möglichst wenig falsches Licht die Apparatur verließ und das Zimmer erhellte, so ergab sich nun auch für die 1 prom. Lösung (Tab. 3) das Maximum im Rot. Wurde nun absichtlich etwas falsches Licht zugelassen, so zeigte die gleiche Lösung das Maximum im Grün (Tab. 3, b). Konzentriertere Lösungen hatten natürlich stets stark ausgeprägtes Maximum im Rot (Tab. 3, c). Noch weniger als 1 Prom. enthaltende Lösungen konnten nicht gebraucht werden, weil das zerstreute Licht dann zu schwach war.

Tabelle 3.

Lösung	a) 1‰		b)		c) 5‰	
	P	P_c	P	P_c	P	P_c
Rotorange	0,959	0,971	0,892	0,923	0,906	0,932
Grün . . .	0,946	0,963	0,932	0,958	0,858	0,90
Blau . . .	0,931	0,952	0,895	0,927	0,791	0,853

Danach wurde als festgestellt betrachtet, daß das Auftreten des Polarisationsmaximums im Grün bei solchen Mastixlösungen nur auf die Gegenwart von falschem Licht zurückzuführen ist und die diesbezüglichen Resultate Pernters durch diesen Umstand entstellt sind. Das falsche Licht wirkt depolarisierend, und zwar depolarisiert es im Grün am wenigsten, weil hier die Helligkeit des zerstreuten Lichtes (es kommt hierbei auf die subjektive Helligkeit an) am größten ist, wäh-

rend Rot und Blau sehr lichtschwach sind, also durch die Beimischung des falschen Lichtes stärker beeinflußt werden. Es ist dabei zu bedenken, daß eben der Polarisationsapparat nicht spektral zerlegt, so daß zu dem zu messenden Lichte einer Spektralregion das *ganze* falsche Licht hinzukommt.

Das Auftreten des Polarisationsmaximums im Rot wird schon von Pernter zurückgeführt auf das Vorhandensein von Teilchen, die im Rot eher als im Blau als klein gegen die Wellenlänge gelten können, demnach im Rot besser den Voraussetzungen der Rayleighschen Theorie entsprechen, also hier vollständiger polarisieren als bei den kürzeren Wellenlängen. Diese Erklärung erscheint *soweit* (vgl. dagegen p. 151) plausibel. Das starke Hervortreten dieses Maximums bei höher konzentrierten Lösungen ist jedoch wahrscheinlich auch auf die sekundäre Zerstreuung zurückzuführen. Die sekundäre Zerstreuung wirkt, da hier verschiedene Winkel zwischen einfallendem und abgebeugtem Lichte vorkommen, depolarisierend auf die (primär) unter 90° abgebeugten Strahlen. Da die Zerstreuung im Blau am stärksten ist, wird sie hier auch am meisten depolarisieren, also das Polarisationsmaximum im Rot sehr ausgeprägt werden.[1])

Bei diesen sowie allen anderen Messungen wurde eine Änderung des Polarisationswertes mit der Intensität des einfallenden Lichtes, wie sie von Pernter (l. c.) beobachtet worden war, nie gefunden, obwohl die Intensität der Bogenlampe manchmal recht beträchtlich variierte. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurde der Versuch gemacht, die Polarisation, ebenso wie dies bei Pernter geschehen, als Funktion der Intensität zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde vor dem Polarimeter ein Kästchen mit einem Vergleichslichte angebracht, in ähnlicher Form, wie es von Martens (l. c.) angegeben wurde, um die Intensität messen zu können. Als Lichtquelle wurde der notwendigen Konstanz halber jetzt ein Nernstbrenner verwendet, dessen Lichtintensität durch Ändern der

1) Diese Einflüsse sollen, wie mir Hr. Dr. Ahlgrimm gütigst brieflich mitteilt, in einer von ihm begonnenen, aber wegen des Krieges unterbrochenen Arbeit besonders untersucht werden. Hr. Ahlgrimm, der hierbei besonders auf die Rolle der sekundären Zerstreuung hinwies, konnte ebenfalls kein Maximum im Grün bei geringen Konzentrationen finden; ebensowenig beobachtete er etwas von den weiter unten behandelten Variationen der Polarisation mit der Intensität.

Stromstärke variiert werden konnte. Es wurde im blaugrünen Teil des Spektrums beobachtet und vor das Vergleichslicht natürlich ein entsprechendes Filter zum Farbausgleich vorgeschaltet. Der Nernstbrenner liefert zwar geringere Helligkeit als die Bogenlampe; aber in einer 5prom. Lösung (bei einer solchen sollte der Effekt besonders deutlich auftreten) war die Helligkeit vollständig ausreichend. Zudem sollte sich der Einfluß ja besonders bei geringen Intensitäten zeigen. Das Resultat der aufeinanderfolgenden Intensitäts- und Polarisationsmessungen war, daß bei den relativen Intensitäten 1, 0,144, 0,057 und 0,08 die Polarisation die gleiche war; dabei war die Intensität so stark abgeschwächt worden, als es möglich war, ohne das Photometrieren unmöglich zu machen. Da mein Auge an das Messen schwacher Lichter sehr gewöhnt ist, war das ziemlich weit. Eine Abhängigkeit zwischen Polarisation und Intensität besteht demnach nicht, und es entfällt daher auch die Notwendigkeit nach hypothetischen Erklärungen dafür zu suchen. Ein Fluoreszenzlicht, wie es bei diesem Anlasse vermutet wurde, konnte ich übrigens bei Beleuchtung mit kurzwelligem Lichte (durch ein Ultraviolettfilter) nicht finden; außerdem würde es, da das Fluoreszenzlicht immer proportional der erregenden Intensität ist, bei schwächerer Zerstreuung ebenso zur Geltung kommen wie bei stärkerer. Die Erklärung der Pernterschen Ergebnisse muß meines Erachtens wieder in einer Beimengung falschen Lichtes gesucht werden.

Ich ging nun dazu über, den (schon oben kurz behandelten) Einfluß grober Teilchen auf die Polarisation zu untersuchen. Um als grobe Teilchen einen einigermaßen definierten Körper zu haben, nahm ich Körnchen von Weizenstärke; ihre Korngröße war ca. 25 μ (Extremwerte 8—40 μ). Vor jeder Mes-

Tabelle 4.

Lösung	1‰ Mastix		1‰ Mastix u. 0,03 g Stärke		1‰ Mastix u. 0,06 g Stärke		3‰ Mastix u. 0,06 g Stärke		8‰ Mastix u. 0,06 g Stärke	
	P	P_c	P	P_c	P	P_c	P	P_c	P	P_c
Rotorange	0,951	0,965	0,576	0,68	0,452	0,578	0,663	0,749	0,771	0,83
Grün	0,948	0,963	0,681	0,767	0,555	0,668	0,708	0,797	0,712	0,791
Blau	0,94	0,958	0,736	0,813	0,603	0,711	0,751	0,824	0,676	0,768

sung mußte kräftig durchgerührt werden, um die Stärke am Absetzen zu verhindern. Die vorstehende Tabelle gibt die erhaltenen Polarisationswerte an einer Lösung, bei der sukzessive der Mastixgehalt und der Stärkezusatz erhöht wurde.

Aus den Zahlen der Tabelle ist zu ersehen, daß der Zusatz der Stärkekörnchen die Polarisation stark herabsetzt und das Polarisationsmaximum ins Blau verschiebt, entsprechend der Behauptung, daß grobe Teilchen im Blau am schwächsten depolarisieren. Starker Mastixzusatz bringt das Maximum wieder in das Rot zurück, ohne daß dabei aber eine Tendenz zur Ausbildung eines Maximums oder Minimums im Grün bemerkbar würde. Sofern diese Maxima und Minima im Grün wirklich so stark im Himmelslichte auftreten, wie dies Nichols (l. c.) angibt, bedarf dieser Punkt noch einer Aufklärung.[1])

Des weiteren wurden noch mit weißem Lichte Polarisationsmessungen unter verschiedenen Winkeln gemacht. Es wurde das unter 30, 60, 75 und 90° gegen die Richtung des einfallenden Strahles zerstreute Licht beobachtet, in möglichst reiner Mastixlösung (destilliertes Wasser), sowie bei Zusatz von Stärketeilchen. Die folgende Tab. 5 gibt die erhaltenen Polarisationswerte.

Tabelle 5.

	1‰ Mastix	1‰ Mastix u. 0,03 Stärke	1‰ Mastix u. 0,06 g Stärke
90°	0,968	0,84	0,721
75	0,85	0,713	0,569
60	0,583	0,497	0,446
30	0,156	0,07	0,056

Fig. 1 enthält diese Werte graphisch dargestellt zum Vergleich mit der sich aus der Theorie für ein Medium mit sehr kleinen Teilchen ergebenden Polarisation (gestrichelte Kurve).

Aus dem Verlaufe der Kurven ist zu ersehen, daß die reinen Mastixlösungen in ihrem Verhalten den theoretisch geforderten Werten sehr nahe kommen.

---

1) Hr. Ahlgrimm vermutet (vgl. Anm. p. 157), daß diese in dem Zusammenwirken von Diffusion und Extinktion zu suchen sei; doch bleibt das Resultat seiner Untersuchung noch abzuwarten.

Trotzdem ein Teil der Pernterschen Ergebnisse nicht bestätigt werden konnte, führen die hier mitgeteilten Ergebnisse doch auch zu dem Schlusse, daß die Polarisations-

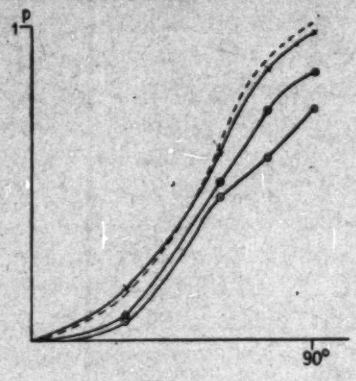


Fig. 1.

verhältnisse an trüben Medien zeigen, das Himmelslicht sei im wesentlichen als das in einem trüben Medium zerstreute Licht aufzufassen.

Freiburg i. Uechtland, 24. Juni 1918.

(Eingegangen 1. Juli 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

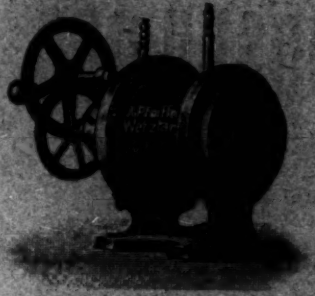
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

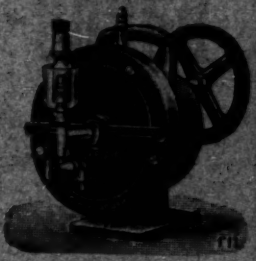
Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.



System Gaede, D. R. P. angemeldet

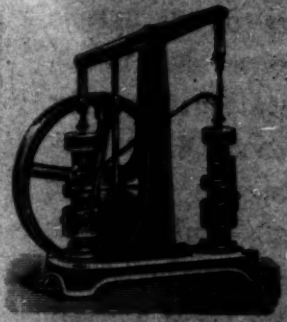


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. **Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.**



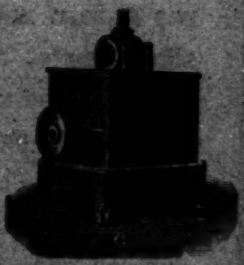
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

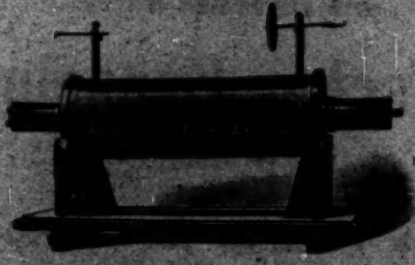
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	R. Bär, Über die atomistische Struktur der Elektrizität . .	161
2.	Ragnar Lundblad, Über einige Grundbegriffe in der Optik dispergierender Medien	183
3.	Alfred Wegener, Elementare Theorie der atmosphärischen Spiegelungen	203
4.	G. Borelius, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität .	231
5.	O. Lehmann, Über die Ionenwanderung in den flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat	244

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 19

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Über die atomistische Struktur der Elektrizität;* von R. Bär.

Die Bestimmung der Größe des Elementarquantums der Elektrizität kann folgendermaßen geschehen: Man bringt ein Metall-, Wasser- oder Ölteilchen von mikroskopischer oder ultramikroskopischer Größenordnung zwischen die beiden horizontal aufgestellten Platten eines Kondensators und hält es dort freischwebend, indem man das Schwerefeld der Erde durch ein gleich starkes, aber entgegengesetzt gerichtetes elektrisches Feld kompensiert. Hat das Teilchen die Masse m gr und die Ladung e elektrostat. Einh., und ist die elektrische Kraft in elektrostat. Einh. $\mathfrak{E}$ — es ist

$$\mathfrak{E} = \frac{V}{300\,d},$$

wenn V das in Volt gemessene, an die Platten angelegte Potential und d cm deren Abstand bedeutet —, so befindet es sich im Gleichgewicht, wenn $m\,g = e\,\mathfrak{E}$ ist. Ändert man nun die Ladung des Teilchens entweder durch Ionisation der Luft im Kondensator mit Hilfe eines Ra-Präparates oder, falls das Teilchen lichtelektrisch empfindlich ist, durch Bestrahlen desselben mit ultraviolettem Licht, so muß, damit sich das Teilchen nun wieder im Gleichgewicht befindet, auch die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ geändert werden, und zwar so, daß sich die Ladungen

$$e : e_1 : e_2 : \ldots = \frac{1}{\mathfrak{E}} : \frac{1}{\mathfrak{E}_1} : \frac{1}{\mathfrak{E}_2} : \ldots$$

verhalten. Will man nun *absolute Messungen* der Ladungen e, e_1, e_2 vornehmen, so muß man noch die unbekannte Masse m des Teilchens bestimmen. Dies geschieht nur unter Zuhilfenahme irgendeiner neuen Hypothese. Z. B. kann man das Teilchen frei fallen lassen und die Masse unter Annahme der Gültigkeit des Stokesschen Widerstandsgesetzes berechnen, oder man berechnet die Teilchengröße aus der Brownschen Bewegung des Teilchens unter Annahme der Gültigkeit der Einsteinschen Formel, oder endlich berechnet man den Durch-

messer des Teilchens aus der Farbe des abgebeugten Lichtes, indem man sich auf die Miesche Beugungstheorie stützt.

Sind die einzelnen Ladungen e, e_1, e_2 ... Multipla $n\varepsilon$, $n_1\varepsilon$, $n_2\varepsilon$ ... einer Elementarladung ε, so ist

$$\frac{1}{\mathfrak{E}} : \frac{1}{\mathfrak{E}_1} : \frac{1}{\mathfrak{E}_2} \ldots = n : n_1 : n_2 \ldots$$

Die Zahlen n, n_1, n_2 ... sind dabei eindeutig bestimmt als die kleinsten ganzen Zahlen, die im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die reziproken Werte der Feldstärken oder der unmittelbar abzulesenden Haltepotentiale V, V_1, V_2 .... Man kann also die atomistische Struktur der Elektrizität schon an solchen Relativmessungen der Ladungen eines Teilchens prüfen. Die Größe der Grundladung selbst, d. h. das Elementarquantum ε der Elektrizität, findet man aber erst unter Zuhilfenahme einer der drei erwähnten Zusatzhypothesen.

Relativmessungen, d. h. Versuche, die Ladungen des einzelnen Teilchens als Multipla einer unbekannten Elementarladung darzustellen, sind u. a. von Ehrenhaft[1]), E. Meyer u. W. Gerlach[2]), Konstantinowsky[3]) und von Joffé[4]), angestellt worden. Ehrenhaft[5]) fand z. B., daß sich die Ladungen eines bestimmten Hg-Teilchens verhielten wie die kleinen ganzen Zahlen

$$+2 : +3 : +2 : +1 : -2 : -3 : -2 : -1 : -2 : -1.$$

Doch legte er diesen Versuchen *später* kein Gewicht mehr bei. Er spricht vielmehr[6]) die Ansicht aus: „Die Beobachtung zeigte, daß bei enger gezogenen Grenzen der Messung den Versuchsbedingungen nur immer durch größere Zahlen (Viel-

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-nat. Kl. Abt. IIa. **123.** p. 53. 1914.

2) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45.** p. 177. 1914.

3) D. Konstantinowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Abt. IIa. **123.** p. 1697. 1914.

4) A. Joffé, Sitzungsber. d. Münch. Akad. p. 19. 1913.

5) l. c. p. 82 u. 104.

6) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **15.** p. 358. 1917. — *Anmerkung bei der Korrektur:* Noch prägnanter formuliert Ehrenhaft seinen Standpunkt in der Zusammenfassung am Schluß seiner neuesten Arbeit (Ann. d. Phys. **56.** p. 72. 1918): „Schließlich wird nachgewiesen, daß die vermeintlichen ganzzahligen Verhältnisse der Ladungen, welche ein Probekörper bei Umladungen hintereinander annimmt („loi des multiples entiers") rein arithmetische, nur aus dem Rechenverfahren und nicht aus dem Wesen der Elektrizität entspringende sind und eine konstuierte Beziehuug darstellen."

fachheiten der Ladung, d. h. komplizierterer Zusammensetzung aus eventuell elementaren Quanten) genügt werden kann, so daß die Ladungen, aus welchen die Elektrizitätsmengen auf den Probekörpern nach den Versuchen aufgebaut sein könnten, immer kleiner werden." Derselben Ansicht ist Konstantinowsky[1]), der auch die Versuche von E. Meyer u. W. Gerlach, die Verhältnisse der gemessenen Haltepotentiale eines Teilchens bei verschiedenen Ladungen darzustellen als Verhältnisse reziproker ganzer Zahlen

$$\frac{1}{n} : \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \ldots$$

für nicht bindend erklärt, da die Potentialsprünge (Ladungsänderungen) klein sind im Verhältnis zu den Haltepotentialen und infolgedessen die Zahlen $n, n_1, n_2 \ldots$ relativ groß (über 20) werden. Nun sind die Resultate von E. Meyer u. W. Gerlach bei den von ihnen verwendeten Pt- und Cu-Teilchen nur nebenher gewonnen worden, und es sagen die genannten Forscher auch ausdrücklich[2]), daß solchen Versuchen um so mehr Gewicht zukommt, je kleiner die Zahlen n_i sind.

Gegen die Beobachtungen von Joffé läßt sich dieser Einwand nicht erheben. Seine Teilchen haben $n_i = 1, 2, 3 \ldots$ als kleinste Zahl von hypothetischen Elementarquanten zur Ladung. Dagegen kann man mit Recht gegen seine Messungen einwenden (Konstantinowsky), daß die Methode, ein Potential einzustellen, bei dem das Teilchen in einer bestimmten Zeit keine merkliche Vertikalbewegung ausführt, noch kein Maß für die Meßgenauigkeit liefert, daß man vielmehr entweder

1. die Schwebespannung V zwischen zwei Werte $\overline{V}$ und $\underline{V}$ einengen muß, bei denen das Teilchen bzw. steigt und fällt, oder
2. die Genauigkeit jeder einzelnen Messung, d. h. die Empfindlichkeit der Einstellung bestimmen muß.

Es ergibt sich daher die Aufgabe, die Haltepotentiale solcher Teilchen, die infolge ihrer kleinen Masse — wenn die Elektrizität überhaupt atomistisch aufgebaut ist — schon bei einer Ladung von 1 oder 2 Elektronen durch das zur Verfügung stehende elektrische Feld von maximal ca. 1000 Volt schwebend gehalten werden können, nach diesen beiden Methoden zu bestimmen. *Es sollte also die Richtigkeit der Vor-*

1) D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 48. p. 57. 1915.
2) l. c. p. 186.

stellung von der atomistischen Struktur der Elektrizität nochmals dadurch geprüft werden, daß man eine möglichst große Zahl kleinster Ladungen eines Teilchens, die durch oft wiederholte Aufladungen und Entladungen erzeugt werden, daraufhin untersuchte, ob die zu diesen Ladungen gehörenden Schwebespannungen sich innerhalb der ebenfalls zu bestimmenden Fehlergrenzen verhalten wie die reziproken, kleinsten ganzen Zahlen.

Gegen solche Messungen können die von Konstantinowsky gegen E. Meyer u. W. Gerlach und gegen A. Joffé erhobenen Einwände nicht mehr vorgebracht werden; denn bei ihnen sind die *Potentialsprünge von der Größenordnung des Haltepotentials selbst*, und man erhält ein genaues Maß für die Größe des möglichen Beobachtungsfehlers. Für die Größe der zu solchen Messungen geeigneten Teilchen gibt es bei der gegebenen zur Verfügung stehenden Spannung und den gegebenen Apparatdimensionen ein Optimum, da schwerere Teilchen nur durch relativ große Ladungen schwebend gehalten werden können, während sich bei zu kleinen Teilchen die Brownsche Bewegung bei der Bestimmung der Schwebespannung störend bemerkbar macht. Teilchen aus einem Material mit kleinem spezifischen Gewichte haben vor gleich schweren Teilchen eines spezifisch schwerern Materials noch den Vorzug, leichter sichtbar zu sein, und so kamen als spezifisch leichteste, lichtelektrisch empfindliche Stoffe Aluminium und Magnesium in Betracht. Letzteres erwies sich (vgl. p. 181) als ungeeignet, und es wurden die endgültigen Versuche ausschließlich mit Aluminiumteilchen angestellt.

§ 1. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen der von E. Meyer u. W. Gerlach[1]) angegebenen nachgebildet; auch stand zu Vorversuchen der daselbst[2]) beschriebene Kondensator zur Verfügung. Zu den endgültigen Versuchen wurde ein aus drei Messingplatten P_1, P_2 und P_3 bestehender Kondensator (vgl. Fig. 1) benutzt. Die beiden Platten P_1 und P_3 (100 : 100 : 5 mm) waren durch vier Schrauben auf einem 15 mm hohen, 15 mm dicken Ebonitrahmen befestigt. Die beiden Platten und der Rahmen schließen also den Konden-

1) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. 45. p. 178. 1914.
2) l. c. p. 179.

sator nach außen ab. Auf der unteren Platte P_1 ruhte nun, auf vier exakt 10 mm lange Bernsteinstifte leicht aufgelegt, die Messingplatte P_2 (70 : 70 : 5 mm). Zwischen P_2 und P_3 stellte eine Pt-Feder elektrischen Kontakt her, sodaß das elektrostatische Feld zwischen den beiden Platten P_1 und P_2 erzeugt werden konnte.[1]) Dieser aus drei Platten

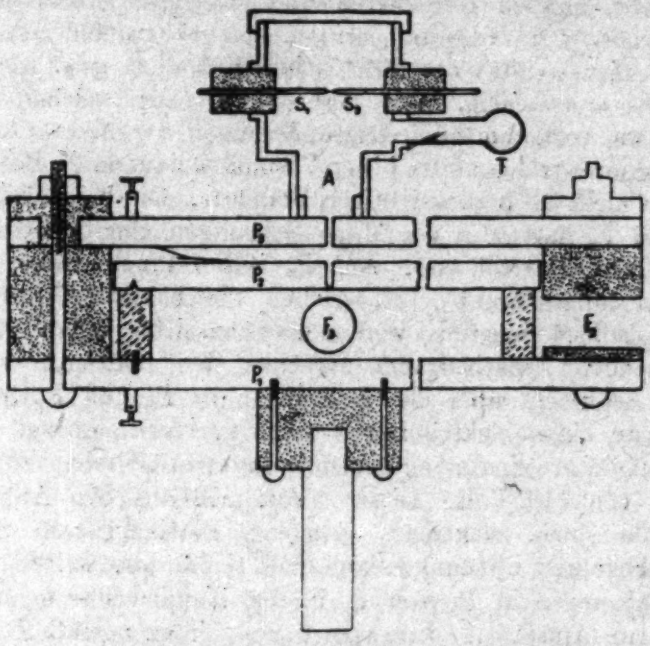


Fig. 1.

bestehende Kondensator hat gegenüber den gewöhnlichen Zwei-Plattenkondensatoren den Vorteil, daß der Abstand zwischen P_1 und P_2 sehr bequem genau zu messen sowie absolut unveränderlich ist und daher das Feld homogen bleibt, ohne

1) Der Plattenabstand von 10 mm hat gegenüber dem Abstand von 15,5 mm bei E. Meyer u. W. Gerlach den Vorteil, daß mit derselben Spannung stärkere Felder erzeugt also größere Teilchen in Schwebe gehalten werden können und daß die Einstellung auf das Haltepotential empfindlicher ist, da bei demselben Fehler in der Einstellung die auf das Teilchen wirkenden bewegenden Kräfte in den beiden Kondensatoren sich verhalten wie

$$\frac{1}{10} : \frac{1}{15{,}5} .$$

Rücksicht darauf, wie stark die Schrauben, welche P_1 und P_3 an dem Ebonitrahmen befestigen, angezogen werden. Die einander zugekehrten Flächen der Platten P_1 und P_2 waren eben geschliffen und hochglanzpoliert, einerseits, um das etwa auf die Platten auffallende Licht des Lichtstrahls, der das im Kondensator schwebende mikroskopische Teilchen beleuchtete, gut zu reflektieren und so eine Erwärmung des Kondensators zu verhüten, andererseits aber auch, um möglichste Homogenität des elektrischen Feldes zu gewährleisten. Dieselbe war wichtig, damit man die aus irgendwelchen Gründen etwa vorkommenden Lageänderungen der Al-Partikel im Kondensator während der bis zu 7 Stunden dauernden Beobachtungen nicht zu berücksichtigen brauchte. Die beiden Platten P_2 und P_3 hatten in der Mitte Bohrungen von bzw. 0,1 mm und 1 mm Durchmesser. Auf P_3 war der zylindrische Aufsatz A aufgeschraubt, in welchen die beiden Al-Stifte S_1 und S_2 isoliert eingeführt werden konnten. Über den ca. 0,5 mm betragenden Zwischenraum zwischen den Stiften, der sich genau senkrecht über den Bohrungen in P_2 und P_3 befand, ließ man einen elektrischen Funken springen, erzeugt durch den auf höhere Spannung transformierten städtischen Wechselstrom von 110 Volt. Dieser Funke riß aus den Al-Stiften neutrale sowie elektrisch geladene Partikeln von mikroskopischer und ultramikroskopischer Größe los, welche durch die Bohrungen in P_2 und P_3 in den Kondensator gelangten. An dem Aufsatz A war ferner das Trockengefäß T angebracht — in welchem sich etwas Phosphorpentoxyd (P_2O_5) oder Chlorcalium ($CaCl_2$) befand —, da es sich zeigte, daß in nichtgetrockneter Luft bei der Al-Zerstäubung sich auf den Messingplatten ein Niederschlag — wahrscheinlich Al-Nitrid[1]) (AlN) — bildete, dort allmählich zersetzte und so die Politur der Platten P_1 und P_2 zerstörte.

Die untere Platte P_1 des Kondensators wurde entweder mit dem positiven Pol einer Zehnderschen Hochspannungsbatterie oder mit Erde verbunden (vgl. Schaltungsschema Fig. 2). Der negative Pol der Batterie von 960 Volt, veränderlich in Stufen von je 40 Volt, lag an dem Schleifkontakt

1) Daß beim Erhitzen von Al-Elektroden durch den elektrischen Strom in einer Stickstoffatmosphäre AlN gebildet wird, wurde von Arons, Naturw. Rundschau 14. p. 453, nachgewiesen.

des Ruhstratwiderstandes R von 1800 Ohm, an dessen beiden Enden die Pole der 70-Volt-Batterie des Institutes lagen. Der negative Pol dieser Batterie war geerdet und ebenso die Platten P_2 und P_3 des Kondensators. Dergestalt war eine kontinuierliche Änderung der Spannung von 0—1030 Volt möglich. Gemessen wurde die angelegte Spannung vermittelst eines Präzisionszehntelmillivoltmeters von Siemens & Halske (dessen Eichung kontrolliert wurde), und zwar konnte an der Skala noch ein Volt abgeschätzt werden. Beobachtet wurden diejenigen positiv geladenen Al-Teilchen, welche eine hinreichend

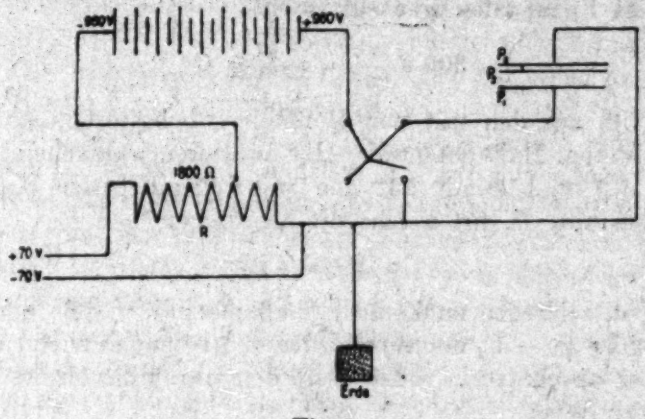


Fig. 2.

große Ladung besaßen, um mit höchstens 1030 Volt in der Schwebe gehalten werden zu können.

Für die weitere Versuchsanordnung verweisen wir auf die Beschreibung bei Meyer u. Gerlach.[1]) Eine Vereinfachung der dort beschriebenen Anordnung wurde erzielt, indem dieselbe Bogenlampe das sichtbare Licht zur Beleuchtung und das ultraviolette Licht zur Abspaltung negativer Elektrizität aus den Teilchen lieferte. Sollte letzteres abgeblendet werden, so wurde ein Glasschirm in den Strahlengang der im übrigen ganz aus Quarz hergestellten Optik gebracht.

§ 2. Versuchsergebnisse.

Die Haltepotentiale der einzelnen Al-Teilchen bei verschiedenen Ladungen wurden auf die beiden angegebenen

1) l. c. p. 179ff.

Weisen gemessen; doch geben wir vorher noch einige Meßreihen nach der von Ehrenhaft und Konstantinowsky angegriffenen Methode der Schwebespannungen ohne Empfindlichkeitsmessung wieder, weil Beobachtungen, bei denen sich die gleichen Potentialwerte so oft wiederholen, wobei die reziproken Werte derselben sich als Verhältnisse der *kleinsten* ganzen Zahlen darstellen lassen, noch nicht vorliegen.

Fehlerabschätzung.

Das Teilchen befindet sich bei der Ladung $n_i \varepsilon$ und dem Potential V_i im Gleichgewicht, wenn

$$300\, d \frac{m g}{\varepsilon} = n_i V_i = C \tag{1}$$

ist.[1]) Um aus den mit den Meßfehlern behafteten, statt V_i beobachteten, Haltepotentialen V_i' auf deren wahrscheinlichste Werte V_i^0 und damit auf den wahrscheinlichsten Wert C^0 der Konstante C, für welche die Messungen

$$n_i V_i' = C_i \tag{2}$$

vorliegen, schließen zu können, muß man die Größe der Versuchsfehler $V_i' - V_i$ der verschiedenen Messungen zuerst untereinander abschätzen. Setzt man den am Millivoltmeter abgelesenen Wert

$$V_i' = V_i + \Delta V_i + \alpha\,, \tag{3}$$

wo ΔV_i den Einstellfehler und

$$|\alpha| \leqq 1 \text{ Volt} \tag{4}$$

den Ablesefehler bedeutet, so ist die auf das Teilchen wirkende, bewegende Kraft

$$P_i = \frac{n_i \varepsilon \Delta V_i}{300\, d} = \frac{v_i}{B}\,, \tag{5}$$

wo v_i die Geschwindigkeit des Teilchens in mm/min und B die Beweglichkeit (Geschwindigkeit in denselben Einheiten unter der wirkenden Kraft $P_i = 1$) bedeuten soll, und zwar ist P_i dann eine elektrische Kraft, wenn unter deren Einfluß das Teilchen steigt ($v_i > 0$), wenn also $\Delta V_i > 0$ ist, und

1) Bei diesem Ansatze wird nicht eine atomistische Struktur der Elektrizität schon vorausgesetzt, weil erst das Experiment zeigt, daß die n_i kleine ganze Zahlen sind.

dann die Schwerkraft, wenn unter deren Einfluß das Teilchen fällt ($v_i < 0$), d. h. wenn $\Delta V_i < 0$ ist. Werden nun die Haltepotentiale so genau bestimmt, daß etwa der vom Teilchen in 5 Minuten im Gesichtsfeld zurückgelegte Weg weniger als 0,05 Skalenteile beträgt (0,05 Skalenteile = 0,05 mm ist der kleinste noch deutlich ablesbare Wert der Verschiebung des Teilchens), so ist

$$\frac{n_i \cdot \Delta V_i 5}{300\, d} \leqq \frac{0{,}05}{B},$$

oder im *ungünstigsten* Fall

$$\Delta V_i = \frac{3d}{eB}\frac{1}{n_i} = \frac{c}{n_i}, \tag{6}$$

wo c für alle Messungen an demselben Teilchen konstant bleibt. Also wird wegen $|a| \leqq 1$ Volt

$$|C| \leqq n_i V_i + c + n_i = C + c + n_i. \tag{7}$$

Man sieht, daß die Messung von C immer ungenauer wird, je größer die Ladung des Teilchens ist. Daher sind in den folgenden Tabellen zur Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes C^0 der Konstanten C immer nur die zu den kleinsten Ladungen gehörenden Haltepotentiale (mit * bezeichnet) herangezogen worden, und zwar wurde aus diesen das arithmetische Mittel genommen. Von C^0 unterscheidet sich aber in unserem Falle wegen der Kleinheit der Zahlen n_i das arithmetische Mittel $\hat{C}^0$ *aller* Zahlen C_i nur wenig.

Da nun die Konstante c durch die Methode der Schwebespannung nicht bestimmbar ist, so liefert dieselbe keine Möglichkeit der Fehlerabschätzung, wogegen sich Ehrenhaft und Konstantinowsky mit Recht wenden.

In den folgenden Tabb. I, II und III sind nun in der ersten Kolonne die Haltepotentiale V_i' in Volt in der beobachteten Reihenfolge, in der zweiten Kolonne die zugehörigen Zahlen n_i, in der dritten die Konstanten C_i und in der vierten die aus C^0 sich ergebenden Werte für V_i^0 eingetragen. In der fünften Kolonne endlich befinden sich die aus $\hat{C}^0$ folgenden Werte

$$\hat{V}_i = \frac{\hat{C}^0}{n_i}$$

für die Haltepotentiale. Wir bemerken nochmals, daß sich natürlich solche Zahlen n_i, wenn man sie nur hinreichend

groß wählt, bei beliebig gegebenen Zahlen V_i' immer finden lassen. Darin aber, daß die n_i die kleinsten ganzen Zahlen sind, zeigt sich schon bei diesen Vorversuchen die atomistische Struktur der Elektrizität.

Tabelle I.

Nr. 41 Al. $C^0 = 3052$, $\hat{C}^0 = 3047_5$.

V_i'	n_i	C_i	V_i^0	$\hat{V}_i$
435*	7	3045	436	435
338	9	3042	339	339
234	13	3042	235	234
217	14	3038	218	218
190_5	16	3048	191	190_5
179	17	3043	179_5	179
190_5	16	3048	191	190_5
203	15	3045	203_5	203
277	11	3047	277_5	277
304	10	3040	305	305
338	9	3042	339	339
762*	4	3048	763	762
611*	5	3055	610_5	609_5
509*	6	3054	509	508
382*	8	3056	381_5	381
338	9	3042	339	339
254	12	3048	254	254
234	13	3042	235	234
219	14	3064	218	218
161	19	3059	160_5	160

Tabelle II.

Nr. 44 Al. $C^0 = 588$, $\hat{C}^0 = 590$.

V_i'	n_i	C_i	V_i^0	$\hat{V}_i$
196*	3	588	196	197
118	5	590	118	118
98_5	6	591	98	98
148	4	592	147	147_5
196*	3	588	196	196
148	4	592	147	147_5
196*	3	588	196	196
295*	2	590	294	295
196_5*	3	590	196	197
148	4	592	147	147_5
98_5	6	591	98	98
65	9	585	65	66
98	6	588	98	98
118	5	590	118	118
148	4	592	147	147_5
196_5*	3	590	196	197
118	5	590	118	118
148	4	592	147	147_5
584*	1	584	588	590

Tabelle III.

Nr. 45 Al. $C^0 = 592$, $\hat{C}^0 = 592$.

V_i'	n_i	$\hat{C}_i$	$V_i^0 = \hat{V}_i$
592_5*	1	592_5	592
296_5*	2	593	296
197*	3	591	197
148_5	4	594	148
118	5	590	118
98_5	6	591	99
74	8	592	74
49_5	12	594	49
66	9	594	66
148_5	4	594	148
118	5	590	118
98_5	6	591	99
85	7	595	85
74	8	592	74
118	5	590	118
197*	3	591	197
148_5	4	594	148

1. Bei denjenigen endgültigen Versuchen, denen die Ehrenhaftsche Einengungsmethode zugrunde lag, wurden statt des Haltepotentials V_i' nacheinander zwei solche Spannungen $\underline{V}_i$ und $\overline{V}_i$ an die Kondensatorplatten angelegt, daß das Teilchen das erstemal eine langsame Fall- und das zweitemal eine langsame Steigbewegung ausführte. Es war also

$$m g > \frac{e n_i \underline{V}_i}{300\, d} \quad \text{oder} \quad n_i \underline{V}_i < n_i V_i = C$$

und

$$m g < \frac{e n_i \overline{V}_i}{300\, d} \quad \text{oder} \quad n_i \overline{V}_i > n_i V_i = C.$$

Die zu den Zahlenpaaren $\underline{V}_i$, $\overline{V}_i$ gehörigen Zahlen n_i lassen sich, da es sich um kleine Zahlen handelt, leicht und in eindeutiger Weise durch Probieren finden. Über den Wert der unbekannten Konstanten C können wir aus den Ungleichungen

$$n_i \underline{V}_i < C < n_i \overline{V}_i$$

nur schließen, daß

$$\underline{C} < C < \overline{C}$$

ist, wenn mit C die größte der aus den Messungen sich ergebenden Zahlen $n_i \underline{V}_i$ und mit $\overline{C}$ die kleinste der Zahlen $n_i \overline{V}_i$ bezeichnet

wird. Wir nehmen daher als wahrscheinlichsten Wert C^0 für C das arithmetische Mittel aus $\underline{C}$ und $\overline{C}$

$$C^0 = \frac{\underline{C} + \overline{C}}{2}.$$

Da die Potentiale $\underline{V_i}$ und $\overline{V_i}$ nur auf ± 1 Volt genau ablesbar sind, so ist auch die Beziehung $\underline{C} < \overline{C}$ nur innerhalb der hierdurch bedingten Genauigkeitsgrenzen erfüllt Falls also der seltene Fall eintritt, daß sich eines der Potentiale $\underline{V_i}$ oder $\overline{V_i}$ um weniger als 1 Volt vom Haltepotential V_i unterscheidet und *gleichzeitig* der Ablesefehler $\underline{V_i}$ hinreichend vergrößert bzw $\overline{V_i}$ verkleinert, so kann — besonders wenn die zugehörige Zahl n_i groß ist — dadurch die Ungleichung $\underline{C} < \overline{C}$ in ihr Gegenteil $\underline{C} > \overline{C}$ verkehrt werden. Dann genügt aber eine Abänderung der betreffenden Potentiale $\underline{V_i}$ bzw. $\overline{V_i}$ um *höchstens* 1 Volt, um auch diese Messungen mit den übrigen in Übereinstimmung zu bringen. Eine hierin liegende eventuelle Willkür findet aber ihre volle Rechtfertigung darin, daß die zu den fraglichen Potentialen $\underline{V_i}$ bzw $\overline{V_i}$ gehörenden Produkte $n_i \underline{V_i}$ bzw $n_i \overline{V_i}$ völlig aus der Reihe der anderen beobachteten Zahlen $n_i \underline{V_i}$ bzw. $n_i \overline{V_i}$ herausfallen.

In den folgenden Tabb. IV, V und VI stehen in der ersten und zweiten Kolonne die Potentiale $\underline{V_i}$ und $\overline{V_i}$, in der dritten die zugehörige Zahl n_i, in der vierten und fünften die Zahlen $n_i \underline{V_i}$ und $n_i \overline{V_i}$ und in der sechsten Kolonne die aus C^0 berechneten Potentialwerte V_i^0, die zwischen $\underline{V_i}$ und $\overline{V_i}$ liegen müssen.

Tabelle IV.

Nr. 46 Al. $\underline{C} = 1820$, $\overline{C} = 1824$, $C^0 = 1822$.

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
362	364	5	1810	1820[1])	364
303	306	6	1818	1836	304
228	230	8	1824[1])	1840	228
201	203	9	1809	1827	202$_5$
228	232	8	1824[1])	1856	228

1) In Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden genügt die Annahme $\overline{V_i} = 365$ statt 364 bei $n = 5$, also $n_i \overline{V_i} = 1825$ statt 1820 und $\underline{V_i} = 227$ „ 228 „ $n = 8$, „ $n_i \underline{V_i} = 1816$ „ 1824 um $\underline{C} = 1820$, $\overline{C} = 1824$, $C^0 = 1822$ zu erhalten.

Tabelle IV (Fortsetzung).

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
302	304	6	1812	1824	304
909	912	2	1818	1824	911
603	608	3	1809	1824	607
453	456	4	1812	1824	455_5
360	365	5	1800	1825	364
302	306	6	1812	1836	304
259	263	7	1813	1841	260
201	203	9	1809	1827	202
181	183	10	1810	1830	182
201	203	9	1809	1827	202
258	263	7	1806	1841	260
450	459	4	1800	1836	455_5
910	913	2	1820	1826	911
300	313	6	1800	1878	304
258	263	7	1806	1841	260
	205	9		1845	202
258	262	7	1806	1834	260
358	366	5	1790	1830	364
450	457	4	1800	1828	455_5
605	610	3	1815	1830	607
906	918	2	1812	1836	911

Tabelle V.

Nr. 47 Al. $\underline{C} = 944$, $\overline{C} = 946$, $C^0 = 945$.

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
951[1])	960	1	951	960	945
470	479	2	940	958	472_5
310	318	3	930	954	315
186	191	5	930	955	189
155	161	6	930	966	157_5
118	122	8	944	976	118
	193	5		965	189
156	159	6	936	954	157_5
188	192	5	940	960	189
311	318	3	933	954	315
943	948	1	943	948	945
470	480	2	940	960	472_5
308	318	3	924	954	315
185	195	5	925	975	189
134	138	7	938	966	135
930	955	1	930	955	945
465	484	2	930	968	472_5
235	248	4	940	992	236
	200	5		1000	189
153	160	6	918	960	157_5

1) Dieser Wert stimmt aus irgendwelchen Gründen (vielleicht Wärmebewegung) nicht mit den folgenden überein und wurde bei Bestimmung von $\underline{C} = 944$ nicht berücksichtigt.

Tabelle V (Fortsetzung).

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
113	120	8	904	960	118
155	160	6	930	960	157_5
185	195	5	925	975	189
232	243	4	928	972	236
308	320	3	924	960	315
464	480	2	928	960	472_5
229	240	4	916	960	236
465	473	2	930	946	472_5
310	321	3	930	963	315
228	241	4	912	964	236
152	161	6	912	966	157_5
118	122	8	944	976	118
310	320	3	930	960	315
465	481	2	930	962	472_5
936	953	1	936	953	945
465	480	2	930	960	472_5
310	322	3	930	966	315
930	955	1	930	955	945
185	198	5	925	990	189

Tabelle VI.

Nr. 59 Al. $\underline{C} = 1950$, $\overline{C} = 1964$, $C^0 = 1957$.

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
650	655	3	1950	1965	652
377	395	5	1885	1975	391
275	284	7	1925	1988	279
385	395	5	1925	1975	391
478	495	4	1912	1980	489
650	655	3	1950	1965	652
972	982	2	1944	1964	978_5
641	655	3	1923	1965	652
485	497	4	1940	1988	489
389	395	5	1945	1975	391
275	281	7	1925	1967	279_5
322	330	6	1932	1980	326
978_5[1])	978_5[1])	2			978_5
641	656	3	1923	1968	652
485	509	4	1940	2036	489
378	395	5	1890	1975	391
272	281	7	1904	1967	279
320	330	6	1920	1980	326
480	499	4	1920	1996	489
645	672	3	1935	2016	652
942	990	2	1884	1980	978_5
645	665	3	1935	1995	652
275	285	7	1925	1995	279
77	79	25	1925	1975	78

1) Haltepotential, Teilchen war während 30 Minuten in Ruhe.

Man bemerke, daß das während dieser Einengungsmeßreihe beobachtete Haltepotential von 978_5 Volt, auf das sich die Anmerkung der Tab. VI bezieht und das durch eine halbstündige Beobachtungsdauer besonders genau bestimmt ist, auch übereinstimmt mit dem aus der Einengungsmethode dafür *errechneten* Wert Wir schließen daraus, daß die anfechtbare Methode der Haltepotentiale, wenn sie nur hinreichend sorgfältig durchgeführt wird, zu denselben Resultaten führt wie die Einengungsmethode.

2. Nun wurde noch eine zweite Art der Messung der Haltepotentiale vorgenommen, welche die Empfindlichkeit der Einstellung, d. h. die Größe des maximalen Fehlers bei der Einstellung jedes Haltepotentials, abzuschätzen gestattete. Dazu wurde zuerst das Haltepotential V_i' so genau eingestellt, daß sich das Teilchen während 3 Minuten im Gesichtsfelde nicht merklich (d. h. weniger als 0,05 Skalenteile) bewegte. Hierauf wurde das etwas geänderte Potential $V_i' + \Delta V_i^*$ an die Platten angelegt, unter dessen Einfluß sich das Teilchen in 3 Minuten in vertikaler Richtung im Gesichtsfelde um eine Strecke bewegte, die auf 0, $\varkappa_i$ Skalenteile geschätzt wurde. Unter der alleinigen Annahme der Proportionalität von Kraft und Geschwindigkeit läßt sich dann eine obere Grenze für den Einstellfehler ΔV_i angeben.

In der Tat wirkt auf das Teilchen im ersten Falle, in dem als Haltepotential

$$V_i' = V_i + \Delta V_i + a$$

am Millivoltmeter abgelesen wird, infolge des Einstellfehlers eine Kraft proportional zu ΔV_i, unter deren Einfluß das Teilchen einen Weg von 0, β Skalenteilen zurücklegt, wo $|\beta| < \frac{1}{2}$ ist, da für $\beta = \frac{1}{2}$ die Bewegung des Teilchens eben sichtbar wäre. Im zweiten Fall wird am Millivoltmeter

$$V_i' + \Delta V_i^* = V_i + \Delta V_i^* + \Delta V_i + a$$

abgelesen; die bewegende Kraft ist diesmal proportional zu $\Delta V_i^* + \Delta V_i$ und der zurückgelegte Weg, der nur bis auf 0,1 Skalenteile genau ablesbar ist, beträgt 0, $\varkappa_i + 0, \gamma_i$ Skalenteile, wo $|\gamma| < 1$ ist.

Also wird

$$\frac{\Delta V_i}{\Delta V_i^* + \Delta V_i} = \frac{0,\beta}{0,\varkappa_i + 0,\gamma}$$

oder

$$\Delta V_i = \frac{0,\beta}{0,\varkappa_i + 0,\gamma - 0,\beta} \Delta V_i^*.$$

Wegen $|\beta| < \frac{1}{2}$ und $|\gamma| < 1$ wird also der *maximale* Fehler

$$|\Delta V_i| < \frac{1}{|2\varkappa_i| - 3} |\Delta V_i^*|.$$

Nun läßt sich ΔV_i^* als Differenz zweier Ablesungen am Millivoltmeter nur bis auf 2 Volt genau abschätzen. Bezeichnen wir also jetzt mit ΔV_i^* nicht die *wirkliche* Differenz der beiden Potentiale, sondern die *abgelesene*, so haben wir

$$|\Delta V_i| < \frac{|\Delta V_i^*| + 2}{|2\varkappa_i| - 3}$$

und wir erhalten wegen $|\alpha| \leqq 1$ in

$$V_i' = V_i + \Delta V_i + \alpha$$

für den maximalen Versuchsfehler

$$|\Delta V_i| + |\alpha| < \frac{|\Delta V_i^*| + 2}{|2\varkappa_i| - 3} + 1 = f_i. \tag{8}$$

Hat man den maximalen Fehler f_1 bei der Ladung e_1 ermittelt, so *berechnet* sich daraus der Fehler f_2 bei der Ladung $e_2 = n e_1$ des Teilchens zu

$$f_2 = \frac{|\Delta V_1^*| + 2}{(|2\varkappa_1| - 2)n - 1} + 1, \tag{9}$$

weil bei der nämlichen Potentialänderung $\Delta V_2^* = \Delta V_1^*$ auf das Teilchen nun die Kraft $n \Delta V_1^* + \Delta V_2$ wirkt und dasselbe daher den Weg $\frac{1}{10} \cdot n (\varkappa_1 + \gamma)$ Skalenteile zurücklegt.

Um für die Beweglichkeit des Teilchens und damit für den Einstellfehler eine Reihe von Messungen zu erhalten, wurde derselbe nicht aus (9) berechnet, sondern für die meisten Haltepotentiale aufs neue experimentell bestimmt. Man erhält dadurch nämlich ein experimentelles Kriterium dafür, ob während der ganzen Dauer der Beobachtungen an einem Teilchen im Kondensator keine durch Temperaturunterschiede verursachte Luftströmungen vorhanden waren. In der Tat, besitzt das Teilchen eine Ladung von m Elementarquanten

und legt es bei einer Potentialänderung $\Delta V_m^* \pm 2$ Volt den Weg $\frac{1}{10}\left(\varkappa_m \pm \frac{3}{2}\right)$ Skalenteile in einer gewissen Zeit zurück, ist also

$$m\,(\Delta V_m^* \pm 2) = C\,(2\,\varkappa_m \pm 3)\,,$$

wo C ($1/C$ proportional der Beweglichkeit) eine für ein Teilchen charakteristische Konstante ist, so wird

$$m\,\frac{\Delta V_m^* - 2}{2\,\varkappa_m + 3} \leqq C \leqq m\,\frac{\Delta V_m^* + 2}{2\,\varkappa_m - 3}\,.$$

Es muß also innerhalb einer Meßreihe jede der Zahlen

$$A_m = m\,\frac{\Delta V_m^* - 2}{2\,\varkappa_m + 3}$$

kleiner sein als jede der Zahlen

$$B_m = m\,\frac{\Delta V_m^* + 2}{2\,\varkappa_m - 3}$$

und das Erfülltsein dieser Ungleichungen beweist, daß die Beweglichkeit richtig bestimmt wurde, bzw. daß keine störenden Luftströmungen vorhanden waren.

Berechnet man ferner die zu den Haltepotentialen V_i' gehörigen Konstanten $C_i = n_i V_i'$ und die in dieselben eingehenden Versuchsfehler $n_i f_i$, so müssen auch die einzelnen Werte C_i innerhalb dieser Fehler übereinstimmen. Aus der Größe der Fehler $n_i f_i$ kann man noch ersehen, mit welchem Gewichte die einzelnen Messungen C_i für C zu bewerten sind, um daraus den wahrscheinlichsten Wert C^0 zu finden. Man sieht aus (7), daß diese Messungen mit wachsendem n_i immer ungenauer werden.

In den folgenden Tabb. VII, VIII und IX steht in der ersten Kolonne das beobachtete Haltepotential V_i', in der zweiten ΔV_i^*, in der dritten $\varkappa_i$, in der vierten der größtmögliche Versuchsfehler f_i, in der fünften die zu V_i' gehörige ganze Zahl n_i, in der sechsten die hieraus berechnete Konstante $C_i = n_i V_i'$ samt dem in dieselbe eingehenden Versuchsfehler $n_i f_i$, und in der siebenten und achten Kolonne die Zahlen A_m und B_m. Da die Messungen — infolge der Kleinheit der Zahlen n_i — noch keine systematische Zunahme der Versuchsfehler mit wachsendem n_i erkennen lassen, so wurde als Konstante C^0 das arithmetische Mittel aller C_i genommen. In der neunten Kolonne endlich steht der hieraus berechnete Wert V_i^0, der innerhalb der Fehlergrenzen mit V_i' übereinstimmen muß.

Tabelle VII.

Nr. 68 Al. $C^0 = 2826$.

V_i'	ΔV_i^0	x_i	f_i	n_i	C_i	A_m	B_m	V_i^0
705	4	2	7	4	2820 ± 28	2,3	48	706_5
566	2	2	5	5	2830 ± 25	0	40	565
942	4	2	7	3	2826 ± 21	1,7	36	942
471	5	2	8	6	2826 ± 48	5,1	84	471
404	4	2	7	7	2828 ± 49	4,0	84	404
314	4	2	7	9	2826 ± 63	5,1	108	314
353	3	6	2	8	2824 ± 16	1,7	8,9	353
283	3	4	2	10	2830 ± 20	1,8	20	283

Tabelle VIII.

Nr. 73 Al. $C^0 = 926$.

V_i'	ΔV_i^0	x_i	f_i	n_i	C_i	A_m	B_m	V_i^0
922[1])	13	5	3	1	922 ± 3	0,8	2,1	926
465	3	1	—	2	930 —	0,2	—	463
310	3	6	2	3	930 ± 6	0,2	1,6	308
231	1	1	—	4	924 —	—	—	231_5
185	3	2	6	5	925 ± 30	0,7	25	185
154	2	4	2	6	924 ± 12	—	4,8	154
133	1	1	—	7	931 —	—	—	132
116	2	2	5	8	928 ± 40	0	32	116
103	2	5	2	9	927 ± 18	0	5,1	103
92	1	2	4	10	920 ± 40	—	30	93

1) Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze nicht mit V_1^0 überein.

Tabelle IX.

Nr. 74 Al. $C^0 = 921$.

V_i'	ΔV_i^0	x_i	f_i	n_i	C_i	A_m	B_m	V_i^0
925	5	1	—	1	925 —	0,6	—	921
309	2	2	5	3	927 ± 15	0	12	307
459	3	1	—	2	918 —	0,4	—	460_5
230	2	2	5	4	920 ± 20	0	16	230
183	1	2	4	5	915 ± 20	—	15	184
153	2	2	5	6	918 ± 30	0	24	153_5
115	3	6	2	8	920 ± 16	0,5	4,4	115
131	1	2	4	7	917 ± 28	—	21	132
103	3	5	2	9	927 ± 18	0,7	6,4	102
92	2	6	1	10	920 ± 10	0	4,4	92

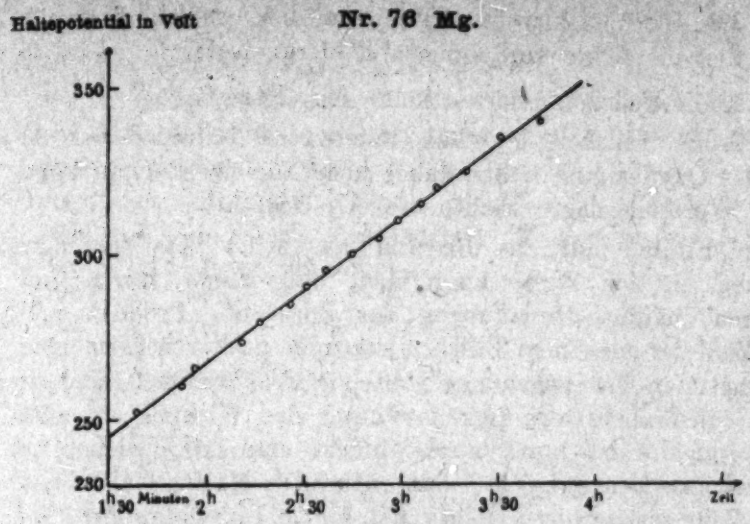


Fig. 3.

§ 3. Absolute Ladungsmessungen.

Verhalten von Magnesium.

An einigen Teilchen wurden absolute Ladungsmessungen vorgenommen, und zwar, indem unter Anwendung der unkorrigierten Stokesschen Formel

$$mg = \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v, \tag{10}$$

wo σ das spezifische Gewicht und μ den Koeffizienten der inneren Reibung der Luft[1]) bedeutet, aus der Fallgeschwindigkeit v des Teilchens — unter der Voraussetzung, daß dasselbe Kugelgestalt habe und das spezifische Gewicht 2,6 (Al) besitze — auf dessen Masse m und dann aus

$$mg = \frac{\varepsilon}{300\,d} n V \tag{11}$$

auf die Elementarladung ε geschlossen wurde. Diese Messungen wurden natürlich nicht angestellt, um die Größe des Elementarquantums ε zu ermitteln, sondern es sollten umgekehrt die Abweichungen der Meßergebnisse von dem Wert

1) $\mu = 1812 \cdot 10^{-7}$ für Luft von 20,2° C nach L. Gilchrist, Physik. Zeitschr. 14. p. 160. 1913.

$\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. darüber Aufschluß geben, wie weit die sicher vorhandenen Fehlerquellen:

1. die Teilchen besitzen keine Kugelgestalt,
2. die Teilchen bestehen mindestens teilweise aus Al-Oxyden und haben daher nicht die der Rechnung zugrundegelegte Dichte des Al (2,6),

einen Einfluß auf das Resultat ausüben. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zuerst durch hinreichend häufige Umladungen das konstante Produkt $n_i V_i$ der Zahl der auf einem Teilchen sitzenden positiven Elementarladungen in das zugehörige Haltepotential ermittelt und sodann die Fallgeschwindigkeit v unter der Wirkung des Erdschwerefeldes bestimmt wurde, indem man das Teilchen ca. 20mal zwischen zwei um 1 mm entfernten Marken fallen ließ. Die Zeitregistrierung erfolgte mit einem Chronographen von Favarger & Cie. in Neuchâtel. Wir geben als Beispiel folgende Messung wieder:

Nr. 100 Al. $C^0 = 3035$.

$\underline{V_i}$	$\overline{V_i}$	n_i	$n_i \underline{V_i}$	$n_i \overline{V_i}$	V_i^0
751	767	4	3004	3068	759
601	616	5	3005	3080	607
500	510	6	3000	3060	506
430	440	7	3010	3080	434
371	383	8	2968	3064	379
150	153	20	3000	3060	152

Als mittlere Fallgeschwindigkeit ergab sich aus 21 Messungen

$$v = \frac{1}{51{,}7} \text{ cm sec}^{-1}.$$

Hieraus berechnet sich wegen (7) und (8)

$$\varepsilon = \frac{18\pi}{\sqrt{2\sigma g}} \frac{300\,d}{n\,V} (\mu v)^{3/2}$$

$$= 5{,}8 \cdot 10^{-4} \frac{v^{3/2}}{n\,V} = 5{,}1 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Wenn man annimmt, daß die Teilchen mindestens an der Oberfläche aus Aluminiumoxyd (Al_2O_3) mit der Dichte $\sigma = 3{,}8$ bestehen, so würde man für ε kleinere Werte erhalten,

ebenso bei Anwendung der von den anderen Autoren gebrauchten Widerstandsgesetze.[1])

Die weiteren Messungen an anderen Teilchen ergaben Werte für das Elementarquantum, die zwischen $2{,}9 \cdot 10^{-10}$ und $6{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. lagen.

Um uns zum Schluß noch ein Bild von der ungefähren Größe der verwendeten Al-Teilchen zu machen, berechnen wir den Teilchenradius a aus

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = \frac{\varepsilon}{300\, d} n V,$$

worin wir für ε den Wert des Elementarquantums $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. einsetzen. Wir erhalten für $nV \geqq 500$, was für unsere sämtlichen Teilchen zutrifft,

$$a \geqq 9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Beobachtungen an Magnesium.

An Magnesiumteilchen angestellte Beobachtungen zeigten folgende Erscheinungen:

1. Die Partikeln wurden während der Beobachtungsdauer fortgesetzt schwerer, was vielleicht von andauernder Oxydation ihrer Oberfläche herrührte.

2. Die Verzögerungszeit, d. h. die zur Abspaltung eines Elektrons aus dem Teilchen nötige Dauer der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte wurde immer größer, bis die Teilchen etwa eine Stunde nach ihrer Erzeugung vollkommen lichtelektrisch unempfindlich waren. Da die Aufladung der Teilchen nur ca. 10 Elementarquanten erreichte, kann die beobachtete Verzögerungszeit sicher nicht davon herrühren, daß die Teilchen ihre Maximalladung hatten. Die Mg-Partikeln waren daher zur Beobachtung des lichtelektrischen Effektes ungeeignet.

Da die Schwebespannungsanordnung zugleich eine äußerst empfindliche Wage darstellt, mit der man die Gewichtsänderung der aufgehängten Teilchen aufs genaueste verfolgen kann, geben wir als Beispiel für das Teilchen Nr. 76 Mg die Kurve wieder (Fig. 3, p. 179), welche das Gewicht der Partikel

1) Vgl. die Zusammenstellung bei E. Meyer u. W. Gerlach. Elster-Geitel-Festschrift p. 200.

in Abhängigkeit von der Zeit nach der Erzeugung darstellt. Man sieht, daß die Gewichtszunahme während der ganzen zweistündigen Beobachtungszeit in derselben Stärke anhält.

Zusammenfassung.

Die reziproken Haltepotentiale oder Ladungen von mikroskopischen Al-Teilchen verhalten sich innerhalb der experimentell bestimmten Versuchsfehler wie ganze Vielfache einer Grundladung. Für hinreichend kleine Partikeln sind diese Multipla die kleinsten ganzen Zahlen.

Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. E. Meyer für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das fördernde Interesse, das er derselben immer entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, den 14. Mai 1918.
Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 18. Mai 1918.)

2. *Über einige Grundbegriffe in der Optik dispergierender Medien;* *von Ragnar Lundblad.*

Die Größen, auf deren Berechnung wir im folgenden eingehen wollen, sind die nachstehenden:

1. Die erregende elektrische Kraft $\mathfrak{E}'$;
2. die Maxwellschen Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$;
3. die elektromagnetische Feldenergie:

$$U = \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{8\pi}; \quad T = \frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi}.$$

In allen Überlegungen beschränken wir uns auf *isotrope, nichtkristallinische Medien.*

§ 1. Aufstellen des Problems.

Unsere erste Aufgabe wird die sein, die Vektoren $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ aus atomistischen Vorstellungen aufzubauen. Das Problem ist also eines der klassischen in der Elektronentheorie. Wir wollen aber versuchen, die atomistische Anschauung noch in einem Punkte beizubehalten, wo die übliche Darstellungsart sie in den Hintergrund treten läßt.

In formeller Hinsicht knüpfen wir an eine Gruppe Abhandlungen von Esmarch[1]), Oseen[2]), Ewald[3]) u. a. an. Diese Arbeiten haben unsere Kenntnisse betreffend die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in dispergierenden Medien beträchtlich vertieft und gefördert, und zwar in dem Sinne, daß wir jetzt die erregende elektrische Kraft als die Resultierende von Erregungen auffassen, die von sämtlichen Molekülen des durchstrahlten Mediums herkommen, während die äußere, einfallende Welle durch einen anderen Teil der erregten Strahlung kompensiert erscheint.

1) W. Esmarch, Ann. d. Phys. **42.** p. 1257. 1913.
2) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48.** p. 1. 1915.
3) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49.** p. 1 u. 117. 1916.

Den genannten Theorien gemeinsam ist die Annahme, daß die Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum in den intermolekularen Zwischenräumen gültig sind. Diese Voraussetzung findet man bekanntlich auch in den Dispersionstheorien von Lorentz und Planck. In jenen wie in diesen wird die elektrische und die magnetische Feldstärke mittels der Ansätze

$$(1) \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \sum \operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r};$$

$$(2) \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \sum \frac{1}{c}\operatorname{rot}\frac{\dot{\mathfrak{p}}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r};$$

in die Rechnung getragen, oder wenigstens mittels Ausdrücken, die von diesen nur formal verschieden sind. Hier sind:

$\mathfrak{E}$ = die örtliche elektrische Feldstärke;
$\mathfrak{H}$ = die örtliche magnetische Feldstärke;
$\mathfrak{E}_0$ = die elektrische Feldstärke der einfallenden Welle;
$\mathfrak{H}_0$ = die magnetische Feldstärke der einfallenden Welle;
$\mathfrak{p}$ = das Moment des Einzelmoleküls;
r = der Abstand vom Aufpunkte nach dem nämlichen Molekül;
c = die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Die rot sind an jenem Orte zu vollführen, wo wir die Feldstärke berechnen wollen; die Summation ist über alle Moleküle zu erstrecken.

Die erregende elektrische Kraft $\mathfrak{E}'$ ist diejenige Kraft, die ein Molekül zum Schwingen anregt. Sie wird erhalten, wenn man die soeben betrachtete Molekel bei der Summation unterdrückt.

Nach Lorentz ist (in unsere Einheiten übertragen)

$$(3) \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

wo $\mathfrak{P}$ die auf die Volumeinheit bezogene Polarisation bezeichnet. Um das Zusatzglied

$$-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$$

zu finden, verfährt man meistens[1]) in der Weise, daß man um das Molekül ein Kügelchen legt, das gegen die Wellen-

1) Man vgl. z. B. H. A. Lorentz, The Theory of Electrons. p. 138. Leipzig, B. G. Teubner, 1916.

länge klein ist, aber trotzdem so groß, daß sich drinnen viele Moleküle finden. Für isotrope Körper heben sich dann die Wirkungen der Nachbarmoleküle auf. Die Einwirkungen der äußeren Moleküle lassen sich wiederum so berechnen, wie man die elektrische Kraft in einer sphärischen Höhlung im elektrostatisch polarisierten Dielektrikum vorfindet. Bei dieser Berechnung kommt das Polarisationsglied zum Vorschein; es möchte sonach *aus der Umgebung* des Moleküls stammen.

In den genaueren Ausführungen von Lorentz[1]) erscheint das Polarisationsglied in etwas anderer Weise, indem es bei der Berechnung des Einflusses *der Moleküle innerhalb der Kugel* hervorgeht. An diesem Punkte seiner Analyse hat er aber schon die atomistischen Vorstellungen durch Mittelung verlassen, und das Glied erscheint zunächst als ein Flächenintegral. Die physikalische Deutung dieses Integrals würde wohl die einer Flächenbelegung sein, die an der halben Kugel positiv und an der anderen Hälfte negativ ist, und die dadurch zustande kommt, daß einige Moleküle im polarisierten Zustande mit ihrem einen Pol die Kugelfläche durchqueren.

Planck[2]), der auch zu der Gleichung (3) gelangt, lenkt dagegen seine Auseinandersetzungen so, daß er zuerst die Einwirkungen aller übrigen Resonatoren auf den soeben betrachteten summiert und der erregenden Kraft gleichsetzt, dann durch ein mathematisch klares, physikalisch aber weniger durchsichtiges Verfahren Beziehungen zwischen den erregenden elektrischen und magnetischen Kräften herleitet. Diese Gleichungen werden den Maxwellschen durchaus ähnlich, wenn man schreibt:

$$\mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} = \mathfrak{E},$$

$$\mathfrak{E}' + \frac{8\pi}{3}\mathfrak{P} = \mathfrak{D},$$

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}.$$

Über die physikalische Bedeutung der neuen Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ wie auch der Glieder mit $\mathfrak{P}$ macht Planck keinerlei Aussage. Er schreibt nur[3]): „Jetzt besitzen die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes dieselbe Form wie für ein

1) H. A. Lorentz, Enzykl. d. math. Wiss. Bd. V, 2. p. 211 u. ff.
2) M. Planck, Berl. Ber. 1902. p. 470.
3) M. Planck, l. c. p. 484.

homogenes Medium. Wir nennen daher $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die elektrische und die magnetische Kraft des Feldes (Feldintensität) und $\mathfrak{D}$ die elektrische Induktion."

Implizite sagen jedoch die Planckschen Überlegungen etwas über den Ursprung der bezüglichen Terme aus. Sollen nämlich $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ das gleiche bedeuten wie in den Maxwellschen Gleichungen, so muß z. B. $\mathfrak{E}$ den Mittelwert der elektrischen Kraft in physikalisch kleinen Bereichen bedeuten. Wie man nachweisen kann, stellt aber andererseits ein Vektor, den man so wie das $\mathfrak{E}'$ bei Planck berechnet, erst dann die mittlere Kraft im physikalisch kleinen Bereiche dar, *wenn man aus der Mittelung ein Kügelchen mit immer kleinerem Radius um das Molekül ausschließt.* Aber dann kann das Glied

$$-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$$

nur auf den Feldern *innerhalb des Moleküls* beruhen.

Es entsteht nun die Frage, ob sein Betrag wirklich aus den üblichen elektrischen Gesetzen erfolgt, wenn man sie auf das Atominnere bezieht. Heutzutage, wo so kühne und verschiedenartige Annahmen über die Eigenschaften des Atominneren landläufig sind, wäre es vielleicht nicht unwichtig, sich die Tragweite der klassischen Elektrizitätslehre in dieser Hinsicht klar zu machen.

Ehe wir uns an die Lösung des Problems machen, wollen wir indessen den Übergang zum Esmarchschen Gedankenkreis vollziehen. Da die von Oseen gelieferte Darstellung des Gegenstandes mir als die weitaus klarste und dienlichste vorkommt, werde ich dabei seine Methode befolgen.

§ 2. Die Vektoren $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ als Funktion von $\mathfrak{P}$.

Behufs einer genaueren Definition des Vektors $\mathfrak{P}$ legen wir um den Punkt, wo der Wert von $\mathfrak{P}$ zu bestimmen ist, ein Kügelchen, das gegen die Wellenlänge klein ist. Sein Volumen sei V. Die Moleküle im Kugelinneren seien polarisiert, und zwar mit dem Einzelmomente $\mathfrak{p}$. Dann setzen wir als Definition

$$\mathfrak{P} = \frac{\Sigma \mathfrak{p}}{V},$$

wo der Zähler natürlich die Vektorsumme der Momente ist.

Wir nehmen nun an, daß die Moleküle so dicht gelagert sind, daß die streng genommen unstetige Funktion $\mathfrak{P}$ durch

eine stetige Funktion ersetzt werden darf, die wir obendrein stetig differenzierbar voraussetzen. Dann können wir in (1) und (2) die Summationen über die Moleküle M mit den Momenten $\mathfrak{p}$ durch eine Integration über alle Volumenelemente $d\tau$ mit den Momenten $\mathfrak{P}\,d\tau$ ersetzen. Für Volumenelemente des Körpers, deren Abstände vom Punkte, wo wir das Feld ermitteln wollen, gegen die intermolekularen Entfernungen groß sind, ist dieses Vorgehen offenbar statthaft. Wäre unsere Aufgabe die, das augenblickliche Feld an irgendeinem Orte aufzufinden, würde es dagegen allerdings unerlaubt sein, das Verfahren auch auf die nächste Nähe des Aufpunktes auszustrecken. Denn einzelne benachbarte Moleküle können sehr starke, für uns gänzlich unkontrollierbare Felder erzeugen. Wenn wir jetzt, trotzdem, Integration statt Summation durchweg benutzen, so geht dies darauf zurück, daß wir nicht die erregenden Felder in ihrem statistischen Wechsel aufzufinden beabsichtigen, sondern nur nach denjenigen Mittelwerten fragen, die für den geordneten Vorgang der Lichtausbreitung maßgebend sind. Freilich bedarf das Verfahren in diesem Teile einiger Worte zur Begründung.

Wir legen um das Molekül, welches wir für den Augenblick betrachten, zwei Kugelflächen mit den Radien r_0 und r_1. Die innere Kugelfläche r_0 umschließe das Molekül so eng, daß sie nie von einem Fremdmolekül oder, präziser ausgedrückt, von dessen Mittelpunkte geschnitten wird. Wenn es sich um ein Gas handelt, wird r_0 mit *der* Größe zusammenfallen, die wir aus der kinetischen Gastheorie als „Moleküldurchmesser" kennen. Den Radius r_1 der äußeren Kugelfläche wählen wir klein gegen die Wellenlänge, aber doch möglichst groß, damit der Kugelraum möglichst viele Moleküle enthalten soll. Den Raum Ω zwischen den beiden Kugelflächen zerlegen wir in die Volumenelemente $d\omega_1, \ldots d\omega_N$, die beliebig klein gewählt werden können und so klein gemacht werden *müssen*, daß sich nie die Mittelpunkte zweier Moleküle in dem gleichen Volumelemente zusammen befinden und daß es für das augenblickliche erregende Feld des im Zentrum befindlichen Moleküls belanglos ist, ob man eines der Nachbarmoleküle in irgendeiner Richtung verschiebt, nur daß sein Mittelpunkt immer in dem gleichen Volumelemente bleibt.

Betrachten wir anfangs ein Gas, und zwar zu einer Zeit, wo z. B. die Elemente $d\omega_{i_1}, d\omega_{i_2} \ldots d\omega_{i_n}$ von Molekülen besetzt sind. Diese Moleküle führen Schwingungen aus, die zum Teil durch Erregungen, die von den Elektronen außerhalb der Kugelfläche r_1 herrühren, zum Teil durch Wechselwirkungen mit den übrigen n Molekülen innerhalb jener Fläche verursacht sind. Das gesamte erregende Feld im Kugelmittelpunkte sei $\mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_n)$. Unter dem Einflusse dieses Feldes schwingt nun das Molekül, und wir wollen für einen Augenblick annehmen, daß es möglich sei, an einem Orte, der dem Molekül um sehr viele Wellenlängen entfernt ist, das von unserem Molekül herkommende Feld gesondert zu beobachten. Dieses Feld kennzeichnen wir zum Betrage wie gewöhnlich durch die Amplitude, zum Zeichen durch das Zeichen der Phase bei einer beliebig gewählten Zeit t_0, und wir bezeichnen es mit $\mathfrak{e}(i_1 \ldots i_n)$. Die Häufigkeit jener Schwingungsbewegung ist proportional der Wahrscheinlichkeit $W(i_1 \ldots i_n)$ der angenommenen Molekülkonfiguration. Wenn wir eine hinreichend lange Zeit hindurch beobachten und den Mittelwert aller beobachteten Felder berechnen, mit Rücksicht auf ihre Wahrscheinlichkeit genommen, bekommen wir mithin eine gewisse Größe

$$\bar{\mathfrak{U}} = \sum W(i_1 \ldots i_n) \cdot \mathfrak{e}(i_1 \ldots i_n),$$

wo die Summe über alle möglichen Molekülkonfigurationen zu erstrecken ist.

Betrachten wir nun zweitens einen Fall, der dem wirklich realisierbaren näher kommt, nämlich daß wir die zusammengelegte Wirkung aller $n+1$ Moleküle in der Kugel r_1 beobachten. Diese Kugel war gegen die Wellenlänge klein vorausgesetzt, und wir beobachten an einem entfernten Orte. Ein jedes der $n+1$ Moleküle wird darum bei uns sehr nahe das gleiche Feld erzeugen, wie wenn es in dem Mittelpunkte läge. Zu jedem Augenblicke beobachten wir jetzt eine mittlere Amplitude, und diese weicht offenbar von der soeben definierten Größe $\bar{\mathfrak{U}}$ um so weniger ab, je mehr Moleküle der Beobachtung unterzogen werden.

Das nämliche Feld würden wir ebenfalls beobachten, wenn anstatt der schwingenden Einzelmomente $\mathfrak{p}_1 \ldots \mathfrak{p}_{n+1}$ das resultierende Moment

$$\sum_1^{n+1} \mathfrak{p}_i$$

im Kugelmittelpunkte schwänge, oder wenn jedes Molekül an seinem Orte mit dem Momente

$$\frac{\sum_1^{n+1} \mathfrak{p}_i}{n+1}$$

schwänge. Das Moment aber ist mit der jeweiligen erregenden Kraft durch eine lineare Differentialgleichung verbunden. Wenn das Moment $\mathfrak{p}_i$ von der erregenden Kraft $\mathfrak{E}_i'$ erzeugt wird, muß deswegen auch das Moment

$$\sum_1^{n+1} \mathfrak{p}_i$$

von der Kraft

$$\sum_1^{n+1} \mathfrak{E}_i'$$

erzeugt werden. Wir würden also das gleiche mittlere Feld messen, wenn jedes Molekül, anstatt des wirklichen, von Molekül zu Molekül veränderlichen Feldes, dem Felde

$$\frac{\sum_1^{n+1} \mathfrak{E}_i'}{n+1}$$

ausgesetzt wäre, und es erhellt, daß im allgemeinen Falle der gesuchte Mittelwert der erregenden Kraft die Beziehung

$$\mathfrak{E}' = \sum W(i_1 \ldots i_n) \cdot \mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_n)$$

erfüllen würde. Es liegt auf der Hand, daß dies Ergebnis nicht nur für Gase, sondern für eine jede strukturlose Substanz seine Gültigkeit beibehält.

Insofern die Moleküle ganz unregelmäßig verteilt sind, nur mit der einzigen Beschränkung, daß ihr kleinster Abstand nicht unter die Grenze r_0 hinabsinken mag, bekommen wir offenbar gerade den Mittelwert

$$\mathfrak{E}' = \sum W(i_1 \ldots i_n) \cdot \mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_n),$$

wenn wir die Integration auch auf den Bereich Ω zwischen den beiden Kugelflächen ausdehnen, und mit diesem Ergebnis ist die Zulässigkeit unseres Integrationsverfahrens dargetan.

Wir setzen also:

$$\text{(1a)} \qquad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int_{r>r_0} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\tau;$$

$$\text{(2a)} \qquad \mathfrak{H}' = \mathfrak{H}_0 + \frac{1}{c}\operatorname{rot}\int_{r>r_0} \frac{\dot{\mathfrak{P}}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\tau.$$

Der Mittelwert $\mathfrak{E}'$ besitzt aber noch eine wichtige Bedeutung. Wir fassen einen beliebigen Raumpunkt in einem gaserfüllten Raume in die Augen. Im Laufe der Zeit wird der Abstand des Punktes vom nächsten Molekülmittelpunkte von Null ab bis an eine gewisse obere Grenze schwanken. Wir wollen den Punkt als äußeren bezeichnen zu den Augenblicken, wo dieser Abstand $> r_0$ ist, aber als inneren, wenn er $< r_0$ ist. Dann stellt offenbar $\mathfrak{E}'$ das örtliche Feld dar, über diejenigen Zeiten gemittelt, wo der Punkt ein äußerer ist. Und es dürfte jetzt augenfällig sein, daß $\mathfrak{E}'$ mit einer Annäherung, die mit der Molekülzahl $n+1$ im Kugelraume wächst, das elektrische Feld *über alle äußeren Punkte in der Kugel gemittelt* darstellt, und zwar nicht nur in Gasen, sondern überhaupt in strukturlosen Körpern.

Wir spezialisieren von nun an unser Problem, indem wir die Schwingungen der Molekularresonatoren harmonisch annehmen, so daß wir bekommen

$$\text{(4)} \qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{Q}e^{i\omega t};$$

des weiteren nehmen wir an, daß $\mathfrak{Q}$ die Beziehung

$$\text{(5)} \qquad \Delta\mathfrak{Q} = -\frac{\omega^2 n^2}{c^2}\mathfrak{Q}$$

befolgt, wo n den reellen oder komplexen Brechungsindex des Körpers und ω die Frequenz der Welle bedeutet.

Der Vektor $\mathfrak{Q}$ ist im allgemeinsten Falle aus vier Gründen mit dem Orte veränderlich: wegen der Wellenbewegung, wegen der Absorption des Lichtes, wegen etwaiger Intensitätsunterschiede im einfallenden Lichtbündel und wegen mikro- und makroskopischer Dichteunterschiede im Medium. Die letzte Ursache haben wir schon im voraus ausgeschlossen, und auch die dritte wird nur dann ins Spiel treten, wenn die Ungleichheiten

$$(6) \qquad \left|\frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x}\right|_3 < \frac{\omega n}{c}; \quad \left|\frac{\partial^2 \mathfrak{Q}}{\partial x^2}\right|_3 < \frac{\omega^2 n^2}{c^2}; \quad \text{usw.}$$

in bezug auf irgendwelche der Koordinaten versagen würde. Der Index 3 bedeutet, daß bei den Ableitungen in (6) nur die dritte Variabilitätsursache zu berücksichtigen ist. Das Fehlschlagen von (6) entbehrt offenbar jedes praktische Interesse.

Die erregende elektrische Kraft ist bereits in der angeführten Arbeit von Oseen berechnet, und zwar unter der etwas allgemeineren Annahme, daß die Ungleichheiten (6) nicht erfüllt zu sein brauchen. Für uns ist diese Verallgemeinerung zwecklos; wir lassen darum den diesbezüglichen Term der Oseenschen Formel fort und erhalten

$$(7) \qquad \mathfrak{E}' = \frac{4\pi}{3}\,\frac{n^2+2}{n^2-1}\,\mathfrak{P},$$

wo die Bezeichnungen in leichtverständlicher Weise von den dortigen abweichen.

Für das Folgende bedürfen wir noch der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$, die nicht zuvor berechnet ist. Indem wir hier die Rechnungen ausführlich vollziehen, bekommen wir nebenbei eine Gelegenheit, die elegante Methode von Oseen zu erläutern.

Die Auseinanderlegung der beiden Teile der von den Molekülen ausgehenden Erregungen, derjenige, der die erregende Kraft bildet, und derjenige, der die einfallende Welle auslöscht, erfolgt in jener Theorie mittels einer Transformation des in (1a) und (2a) auftretenden Raumintegrals auf zwei Flächenintegrale, deren eines über das Kügelchen $r = r_0$, deren anderes über die ganze Oberfläche des Körpers zu erstrecken ist, und zwar ist jener Anteil der erregende, dieser der auslöschende.

Wir haben

$$\Delta \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} = -\frac{\omega^2}{c^2}\,\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}$$

und nach (5)

$$\Delta \mathfrak{Q} = -\frac{\omega^2 n^2}{c^2}\,\mathfrak{Q}.$$

Wenn wir bezeichnen

$$J = \int_{r>r_0} \frac{\dot{\mathfrak{P}}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,d\tau = i\omega \int_{r>r_0} \mathfrak{Q} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\,d\tau,$$

so erfolgt aus den obigen Formeln

$$i\omega \int_{r>r_0} \left[\mathfrak{Q} \cdot \Delta \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} - \Delta\mathfrak{Q} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} \right] d\tau = \frac{\omega^2}{c^2}(n^2-1)J.$$

Hier ist nun die Greensche Formel zu verwenden, damit wir die erwünschte Zerlegung bekommen mögen. Die äußere Normale des Integrationsbezirkes sei ν genannt. Dann wird

$$\frac{\omega^2}{c^2}(n^2-1)J = i\omega \int \left[\mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{Q} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma .$$

Hieraus folgt

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}_0 + \frac{ic}{\omega(n^2-1)} \left\{ \operatorname{rot} \int_{r=r_0} \left[\mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{Q} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma \right.$$

$$\left. + \operatorname{rot} \int_F \left[\mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{Q} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma \right\}.$$

Das letzte Glied, welches über die äußere Oberfläche F erstreckt ist, ist nun nach Oseen dasjenige Glied, welches die einfallende Welle aufhebt. Wir setzen demgemäß

$$\mathfrak{H}_0 + \frac{ic}{\omega(n^2-1)} \operatorname{rot} \int_F \left[\mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{Q} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma = 0$$

und erhalten somit für die erregende magnetische Kraft

$$\mathfrak{H}' = \frac{ic}{\omega(n^2-1)} \operatorname{rot} \int_{r=r_0} \left[\mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{Q} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma$$

oder kürzer

$$\mathfrak{H}' = \frac{ic}{\omega(n^2-1)}(K_1 - K_2), \tag{8}$$

wo

$$K_1 = \operatorname{rot} \int_{r=r_0} \mathfrak{Q} \frac{d}{d\nu} \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma \tag{9}$$

und

$$K_2 = \operatorname{rot} \int_{r=r_0} \frac{d\mathfrak{Q}}{dr} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma \,. \tag{10}$$

Man findet leicht

$$\operatorname{rot}\left[\mathfrak{Q} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right] = \left(\frac{i\omega}{c} + \frac{1}{r}\right) \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r^2} \mathfrak{r} \wedge \mathfrak{Q} \tag{11}$$

wo der Vektor $\mathfrak{r}$, wie bereits erwähnt, vom Mittelpunkte der Kugel, wo das rot zu nehmen ist, nach dem jedesmaligen Oberflächenelemente der Kugel weist. Aus (11) ergibt sich

$$\operatorname{rot}\left[\mathfrak{Q}\frac{d}{dr}\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right] = -\operatorname{rot}\left[\mathfrak{Q}\frac{d}{dr}\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right] = \frac{i\omega}{c}\operatorname{rot}$$

$$\left[\mathfrak{Q}\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right] + \operatorname{rot}\left[\mathfrak{Q}\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r^2}\right] = \left(-\frac{\omega^2}{c^2} + \frac{2i\omega}{cr} + \frac{2}{r^2}\right)$$

$$\cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r^2} \mathfrak{r} \wedge \mathfrak{Q},$$

und

$$\operatorname{rot}\left[\frac{d\mathfrak{Q}}{dr}\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right] = -\left(\frac{i\omega}{c} + \frac{1}{r}\right)\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r^2}\mathfrak{r} \wedge \frac{d\mathfrak{Q}}{dr}\,.$$

Um die Integrationen (9) und (10) zu erledigen, entwickeln wir, wo nötig, nach Potenzen von r:

$$e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} = e^{i\omega t} - \frac{i\omega r}{c} e^{i\omega t} - \cdots$$

$$\mathfrak{r} \wedge \mathfrak{Q}(\mathfrak{r}) = \mathfrak{r} \wedge \mathfrak{Q}(0) + \mathfrak{r} \wedge (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})\mathfrak{Q}(0) + \cdots$$

$$\mathfrak{r} \wedge \frac{d\mathfrak{Q}(\mathfrak{r})}{dr} = \frac{\mathfrak{r}}{r} \wedge (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})\mathfrak{Q}(0) + \cdots$$

wo $\mathfrak{Q}(\mathfrak{r})$ den Wert der Funktion $\mathfrak{Q}$ im Pfeilpunkte des Vektors $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{Q}(0)$ den Wert im Kugelmittelpunkte bedeuten. In den Entwicklungen sind nur so viele Glieder mitgenommen, wie wir sie wirklich brauchen. Die folgenden Glieder würden in (9) und (10) noch eine Reihe von Gliedern beigeben, die jedoch mit r_0 verschwinden und die infolge des tatsächlichen

sehr kleinen Betrages dieser Größe gewiß nicht merklich mitspielen werden.

Die Integrationen ergeben

$$K_1 = \frac{8\pi}{3} \operatorname{rot} \mathfrak{Q}(0) e^{i\omega t}$$

und

$$K_2 = -\frac{4\pi}{3} \operatorname{rot} \mathfrak{Q}(0) e^{i\omega t}.$$

Jetzt folgt aus (4) und (8)

$$\mathfrak{H}' = \frac{ic}{\omega(n^2-1)} \cdot 4\pi \operatorname{rot} \mathfrak{P}.$$

Die Bedingung (6) vorausgesetzt, läßt sich diese Gleichung in die Form

$$\mathfrak{H}' = \frac{4\pi n}{n^2-1} \mathfrak{n} \wedge \mathfrak{P} \tag{12}$$

bringen. Hier ist $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor der Strahlrichtung. Gleichung (12) bringt ersichtlich die Transversalität der magnetischen Kraft zum Ausdruck. Mit dieser Formel ist unsere Aufgabe erledigt.

In sehr einleuchtender Weise tritt unser Problem jetzt vor Augen, wo wir $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ in die Formen (7) bzw. (12) gesetzt haben. Denn erstens können wir behaupten, daß wenigstens eine dieser Größen von den Größen $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ in den Maxwellschen Gleichungen verschieden sein muß. Wegen der Gleichung

$$-\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot} \mathfrak{E}$$

hätten wir nämlich anderenfalls

$$-\frac{1}{c} \frac{4\pi n}{n^2-1} \cdot \mathfrak{n} \wedge \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2+2}{n^2-1} \operatorname{rot} \mathfrak{P} \qquad (?)$$

und diese Beziehung ist ersichtlich nicht erfüllt.

Betrachten wir nun zweitens einen Bereich, der hinreichend viele Moleküle enthält und doch klein genug ist, so daß man dort mittelnd an den Maxwellschen Mittelwerten anlange. Wie bereits hervorgehoben, stellen die Größen $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ drinnen überall außerhalb der Moleküle das gesamte von allen Molekülen herkommende Feld dar und in den Molekülen denjenigen Teil, der von außen kommt. Wenn, wie wir jetzt wissen, die so bestimmten Felder noch nicht die Maxwellschen Mittelwerte sind, müssen wir unumgänglich

schließen, daß die Ursache der Diskrepanz in den *intramolekularen* Feldern zu suchen ist.

§ 3. Die Beziehung zwischen $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{E}$.

Wir denken uns die Polarisation derart, daß sich eine positive Ladung $+e$ aus dem Molekülmittelpunkte in der Richtung der erregenden Kraft um die Strecke $+a$ verschoben hat und eine negative Ladung $-e$ um eine gleiche Strecke im entgegengesetzten Sinne. Die beiden Kerne veranlassen überall in ihrer Nähe eine dielektrische Verschiebung im Äther. Wir wünschen nun zu wissen, um wieviel diese Verschiebung zu den gemittelten Maxwellschen Feldern beisteuert. Die von unserem Molekül außerhalb der Kugelfläche $r = r_0$ verursachten elektromagnètischen Felder sind bereits durch $\mathfrak{E}'$ in Rechnung gezogen; wir haben also nur das Integral der Verschiebungen über das Kugelinnere zu ermitteln.

Es sei bemerkt, daß die über die Polarisation getroffene Voraussetzung, daß sich beide Kerne um ebensoviel vom Mittelpunkte entfernen, selbstverständlich nicht mit dem Tatbestande übereinstimmt. Es wäre gewiß richtiger, den positiven Kern als fest zu erachten. Man wird sich aber leicht nachträglich überzeugen, daß, insofern die Schwingungen der Elektronen gegen den kleinsten Molekülabstand klein sind, unsere vereinfachende Annahme für die Ergebnisse gänzlich belanglos ist.

Die lokalen Verschiebungen berechnen wir nach dem Coulombschen Gesetze, betrachten also das Problem schlechthin als ein elektrostatisches. Wir stehen dabei mit den üblichen Annahmen und Erfahrungen im Einklang, die in der Hertzschen Lösung ihren Ausdruck gefunden haben. Wir schreiben demgemäß

$$\mathfrak{e} = -\operatorname{grad}\left(\frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2}\right),$$

wo $\mathfrak{e}$ das Feld des Moleküls in einem Punkte in den Entfernungen r_1 und r_2 von der positiven bzw. negativen Ladung bedeutet.

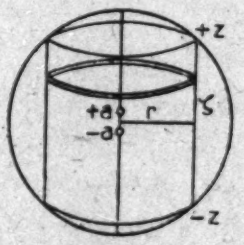


Fig. 1.

Der Symmetrie halber werden sich jene Verschiebungskomponenten, die auf dem Momentvektor des polarisierten Moleküls senkrecht stehen, im Mittelwerte aufheben. Wenn wir Zylinderkoordinaten (r, ζ) einführen, wie es die Figur erklärt, haben wir

deshalb nur die ζ-Komponenten zu berücksichtigen. Wir finden offenbar:

$$\int \varepsilon\, d\tau = -\int_0^{r_0}\int_{-z}^{+z} 2\pi r\, dr\, d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{e}{\sqrt{r^2+(\zeta-a)^2}} - \frac{e}{\sqrt{r^2+(\zeta+a)^2}}\right),$$

wo $r_0^2 = r^2 + z^2$.

Das Integral

$$-2\pi r\, dr \int_{-z}^{+z} \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{e}{\sqrt{r^2+(\zeta-a)^2}} - \frac{e}{\sqrt{r^2+(\zeta+a)^2}}\right) d\zeta$$
$$= -4\pi e r\, dr\left[\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-a)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2+(z+a)^2}}\right]$$

bedeutet den Beitrag eines zylindrischen Elementes des Kugelvolumens. Da die Verschiebungen in der Nähe der punktförmig vorausgesetzten elektrischen Ladungen nach dem Coulombschen Gesetze unendlich wären, ist es vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß jenes Integral mit abnehmendem r gegen Null strebt, so daß die folgende Integration von den Unendlichkeitsstellen unbeeinflußt ist. Wir dürfen demnach setzen

$$\int \varepsilon\, d\tau = -4\pi e \int_0^{r_0} r\, dr\left[\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-a)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2+(z+a)^2}}\right]$$

oder wegen der Beziehung $r_0^2 = r^2 + z^2$:

$$\int \varepsilon\, d\tau = -4\pi e \int_0^{r_0} z\, dz\left[\frac{1}{\sqrt{r_0^2+a^2-2az}} - \frac{1}{\sqrt{r_0^2+a^2+2az}}\right] = -\frac{8\pi e a}{3}$$

oder endlich, weil $2ea = \mathfrak{p}$:

$$\int \varepsilon\, d\tau = -\frac{4\pi}{3}\mathfrak{p}. \tag{13}$$

Dieses ist also das Zusatzfeld eines jeden Moleküls. Wie wir ersehen, ergibt es sich als von dem Radius r_0 unabhängig. *Pro Volumeneinheit bezogen, wird somit das Zusatzfeld infolge des Molekülinneren* $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$, und wir bekommen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

wie es nach (3) sein soll.

Formal ist also unsere Gleichung mit der ehemaligen identisch. Der Unterschied tritt zutage, wenn wir die einzelnen Glieder auf ihre physikalische Bedeutung interpretieren.

Nach der Anschauung, die der unsrigen am entferntesten ist — es gibt ja, wie wir gesehen haben, mehrere Zwischenstufen —, würde $\mathfrak{E}'$ etwa derjenige Anteil des Feldes sein, der von den Elektronen der Lichtquelle stammt, und der von außen im ponderabilen Körper eindringt, dabei freilich andere Ausbreitungsgesetze als im Vakuum befolgend. Und das zweite Glied wäre die Einwirkung der Körpermoleküle. Für uns kommt dagegen $\mathfrak{E}'$ ganz und gar von den Molekülen des betrachteten Körpers her, die allerdings zudem noch die „auslöschende" Strahlung entsenden, und das Polarisationsglied ist, was wir von den inneren Feldern der Molekeln wahrnehmen.

Ich möchte darauf hinweisen, daß das berechnete intramolekulare Feld natürlich nicht auf anisotrope und auch nicht auf kristallinische Körper übertragen werden darf. Denn die soeben ausgeführte Integration ist nicht von der Form des Integrationsgebietes unabhängig, mag sie auch bei festgesetzter Form innerhalb gewisser Grenzen von den Dimensionen unabhängig sein. Handelt es sich z. B. um einen Kristall, so muß sowohl die Oseensche erregende Kraft, die durch Integration über eine Kugelfläche gewonnen wird, wie unsere inneren Felder durch andere Ausdrücke ersetzt werden, jedoch dermaßen, daß sich immer bei Superposition beider die richtige Maxwellsche $\mathfrak{E}$ einstellt.

Die erregende *magnetische* Kraft, deckt sie sich mit dem Maxwellschen $\mathfrak{H}$, wie es die früheren Theorien fordern? Dieses Thema könnte natürlich analog dem obigen mathematisch behandelt werden; es dürfte aber ebenso einleuchtend sein, unmittelbar aus dem physikalischen Bilde darüber zu urteilen. In der Tat müssen ja die magnetischen Felder rings um eine Molekel, deren Polarisation sich ändert, wegen der Symmetrie vollkommene Kreislinien sein, so daß sie den Mittelwert der magnetischen Kraft nicht zu beeinflussen vermögen. Wir haben folglich

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' .$$

Führen wir nun die vorher ermittelten Werte (7) und (12) für $\mathfrak{E}'$ bzw. $\mathfrak{H}'$ ein, erhalten wir somit

$$\mathfrak{E} = 4\pi \frac{1}{n^2 - 1} \mathfrak{P} ; \tag{14}$$

$$\mathfrak{H} = 4\pi \cdot \frac{n}{n^2 - 1} \mathfrak{n} \wedge \mathfrak{P} . \tag{15}$$

Wenn wir einstweilen der Lorentzschen Theorie die Beziehung $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}$ für die elektrische Induktion im ponderabilen Medium entnehmen, wird des weiteren

$$\mathfrak{D} = 4\pi \frac{n^2}{n^2 - 1}\mathfrak{P}, \tag{16}$$

und jetzt können wir uns durch Einsetzung davon überzeugen, daß unsere $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{D}$ in der Tat die Maxwellschen Gleichungen befriedigen. Wir könnten auch, die Formeln

$$U = \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{8\pi}; \quad T = \frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi};$$

verwendend, die elektrische und magnetische Feldenergie sogleich dahinschreiben:

$$U = T = 2\pi \frac{n^2}{(n^2 - 1)^2}\mathfrak{P}^2. \tag{17}$$

Die Gültigkeitsbedingungen dieses Ausdruckes müssen indessen einer besonderen Untersuchung unterworfen werden; diese zu liefern, ist der Zweck des folgenden Paragraphen.

§ 4. Die Energie des elektromagnetischen Feldes.

Die Energieformeln der Maxwellschen Theorie

$$U = \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{8\pi}; \quad T = \frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi}; \tag{18}$$

sind bekanntlich von einer gewissen Willkür belästigt. Ihre Rechtfertigung finden sie lediglich durch die bestätigenden Prüfungen, denen man ihre Folgerungen hat unterziehen können. Infolge dieser Unsicherheit muß ihre Richtigkeit bei jeder Erweiterung des Verwendungsbereiches immer wieder in Frage gestellt und, wenn möglich, zur experimentellen Prüfung gebracht werden.

Aus der Gültigkeit von (18) *im Vakuum* können wir nur insofern Schlüsse auf die Energieformeln in absorbierenden Medien ziehen, daß wir immer die Gesamtenergie als eine homogene Funktion zweiten Grades in $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$, oder, was nach dem Vorstehenden auf das gleiche herauskommt, in $\mathfrak{P}$, anzusehen genötigt sind, und zwar folgt dies schon aus der Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Intensität des Lichtes.

Wir denken uns, um dies zu zeigen, eine planparallele Schicht der absorbierenden Substanz. Ihre Dicke sei l. Ein Lichtstrahl durchsetze sie in der Richtung der Normalen. Die Intensität vor der Schicht sei J_0 und hinter derselben J_l.

Innerhalb der Schicht befolge die Polarisation das Gesetz

$$\mathfrak{P} = Pe^{i\omega\left(t-\frac{nx}{c}\right)} = Pe^{-\frac{\omega\varkappa}{c}x}e^{i\omega\left(t-\frac{\nu x}{c}\right)}, \tag{19}$$

wo die x-Achse in der Richtung des Strahles liegt. Alsdann können wir die pro Quadratzentimeter und Sekunde absorbierte Energie A zweiwegs berechnen.

Denn wenn wir die Intensität durch die pro Quadratzentimeter und Sekunde einfallende Energie messen, ist einerseits

$$A = J_0 - J_l = \frac{c}{4\pi}\left(\overline{\mathfrak{E}_0^2} - \overline{\mathfrak{E}_l^2}\right),$$

wo die Mittelung sich auf die Zeit bezieht. Andererseits können wir aber sie auch aus den Größen P, ν und $\varkappa$ berechnen, die die Verhältnisse im Schicht*inneren* bestimmen. Für die gesuchte Feldenergie setzen wir

$$W = f(P, \nu, \varkappa),$$

oder, weil wir nur P bei dem Versuche als veränderlich voraussetzen

$$W = f(P).$$

Es sei ferner V die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Energie in der Schicht. Dann bekommen wir

$$A = -\int_0^l \frac{dW}{dx} V\, dx. \tag{20}$$

Wir müssen also haben

$$\frac{c}{4\pi}\left(\overline{\mathfrak{E}_0^2} - \overline{\mathfrak{E}_l^2}\right) = -V\int_0^l \frac{dW}{dx}dx = V[f(P_0) - f(P_l)].$$

Infolge der Grenzbedingungen gilt aber eine Beziehung zwischen der Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ bzw. $\mathfrak{E}_l$ außerhalb der Grenzflächen und der Polarisation $\mathfrak{P}_0$ bzw. $\mathfrak{P}_l$ innerhalb derselben. Wenn k^2 eine Konstante ist, muß sich diese Beziehung auf die Form

$$\overline{\mathfrak{E}_0^2} = k^2 P_0^2; \quad \overline{\mathfrak{E}_l^2} = k^2 P_l^2$$

bringen lassen, und folglich

$$\frac{ck^2}{4\pi}(P_0^2 - P_l^2) = V\left(f(P_0) - f(P_l)\right).$$

Damit diese Gleichung für alle Werte von P erfüllt sein mag, muß offenbar

$$f(P) \sim P^2$$

und folglich W eine homogene Funktion zweiten Grades der zu P proportionalen Größen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ sein.

Jede weiter gehende Spezialisierung der Energieformeln ist als ein durchweg hypothetischer Schritt zu erachten. Wenn wir jetzt nichtsdestoweniger vermöge der sehr nahe liegenden Analogie schreiben

$$U = \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{8\pi}; \quad T = \frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi}$$

und die Eigenschaften dieser Ausdrücke für absorbierende Medien rechnerisch ableiten, so geschieht dies in dem Bestreben, dadurch eine Prüfung und möglicherweise auch eine künftige Ergänzung der Formeln zu erleichtern.

Nach (14) und (16) haben wir

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n^2 - 1}\mathfrak{P}; \quad \mathfrak{D} = \frac{4\pi n^2}{n^2 - 1}\mathfrak{P}.$$

Den Nullpunkt der Zeit verlegen wir so, daß $\mathfrak{Q}$ in der Gleichung

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{Q} e^{i\omega t}$$

am betrachteten Orte keinen imaginären Teil besitzt. Der reelle Teil von $\mathfrak{P}$ ist also

$$\mathfrak{Q}_1 \cos \omega t .$$

Wenn $n = \nu - i\varkappa$, bekommt man leicht den reellen Teil von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ in ν, $\varkappa$ und $\mathfrak{Q}_1$ ausgedrückt. Wenn wir setzen

$$(21) \quad \mathfrak{E} = E\mathfrak{Q}_1 \cos(\omega t + \delta_e); \quad \mathfrak{D} = D\mathfrak{Q}_1 \cos(\omega t + \delta_d);$$

so ergeben sich die Beziehungen

$$(22) \quad E = \frac{4\pi}{\sqrt{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \delta_e = \operatorname{arctg}\frac{2\nu\varkappa}{\nu^2 - \varkappa^2 - 1};$$

$$(23) \quad D = \frac{4\pi(\nu^2 + \varkappa^2)}{\sqrt{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \delta_d = \operatorname{arctg}\frac{2\nu\varkappa}{(\nu^2 + \varkappa^2)^2 - (\nu^2 - \varkappa^2)}.$$

Von diesen Gleichungen finden sich die ersten zwei in etwas verschiedener Gestalt auch in einer Arbeit von Goldhammer.[1])

Der zeitliche Mittelwert von U wird nach den obigen Formeln

$$(24) \quad \begin{cases} \bar{U} = \dfrac{ED}{8\pi}\mathfrak{Q}_1^2 \cdot \dfrac{\omega}{2\pi}\displaystyle\int_0^{2\pi/\omega} \cos(\omega t + \delta_e)\cos(\omega t + \delta_d)\,dt \\ \quad = \dfrac{ED}{16\pi}\mathfrak{Q}_1^2 \cos(\delta_e - \delta_d) = \dfrac{\pi(\nu^2 - \varkappa^2)}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\varkappa^2\nu^2}\mathfrak{Q}_1^2. \end{cases}$$

1) D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes. p. 41. Leipzig, B. G. Teubner, 1913.

Aus (15) ergibt sich in ganz gleichartiger Weise

$$(25) \qquad \mathfrak{H} = H\mathfrak{Q}_1 \cos(\omega t + \delta_h);$$

$$(26) \qquad H = 4\pi\sqrt{\frac{\nu^2 + \varkappa^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \delta_h = \operatorname{arctg}\frac{\varkappa(\nu^2 + \varkappa^2 + 1)}{\nu(\nu^2 + \varkappa^2 - 1)};$$

und für die magnetische Feldenergie

$$(27) \qquad \bar{T} = \frac{H^2}{16\pi}\mathfrak{Q}_1^2 = \frac{\pi(\nu^2 + \varkappa^2)}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{Q}_1^2.$$

Man sieht, daß $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{D}$ sämtlich $\mathfrak{P}$ vorauseilen, und zwar $\mathfrak{E}$ am meisten, $\mathfrak{D}$ am wenigsten. Die Phasendifferenz δ_e kann sogar unter Umständen $\pi/2$ übersteigen, δ_h und δ_d dagegen nicht, wenigstens, wenn wir $\nu > 1$ voraussetzen.

δ_h ist das arithmetische Mittel von δ_e und δ_d, H das geometrische Mittel von E und D, wie man auch aus den Maxwellschen Gleichungen unmittelbar finden kann.

Diese letztgenannten einfachen Beziehungen gestatten uns, auch der Gesamtenergie W sehr einfache Gestalt zu geben. Wir finden

$$(28) \qquad \bar{W} = \bar{U} + \bar{T} = \frac{ED}{8\pi}\mathfrak{Q}_1^2\cos^2(\delta_h - \delta_e) = \frac{2\pi\nu^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{Q}_1^2.$$

Die Energiewerte $\bar{U}$ und $\bar{T}$, welche an die Stelle von (17) treten, stimmen im allgemeinen *weder untereinander noch mit dem reellen Teile von* (17) überein.

Eine eingehende Erörterung der ziemlich komplizierten Ausdrücke (21) bis (28) würde zu weitläufig sein, als daß sie hier Platz finden könnte. Statt dessen geben wir in der nachstehenden Tabelle die Berechnungsergebnisse für eine experimentell untersuchte Substanz, nämlich das Wasser, nach Beobachtungen von Rubens und Ladenburg.[1]) Die Abweichungen von den Eigenschaften des absorptionsfreien Körpers sind ersichtlich erst bei einer sehr bedeutenden Absorption zu erkennen. Im (unten nicht angeführten) Spektralbereiche zwischen 1,0 und 2,5 μ, wo doch schon eine zentimeterdicke Schicht ausreicht, um eine beinahe völlige Absorption zu erlangen, sind die Abweichungen so winzig, daß man davon gänzlich absehen kann.

---

1) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. 11. p. 16. 1909.

λ	ν	$\varkappa$	E	D	δ_e	δ_d	$\bar{U}$	$\bar{T}$
2,4 μ	1,275	—	20,1	32,6	—	—	13,04 Ω^2	13,04 Ω^2
2,6	1,253	0,011	22,0	34,5	2,8°	1,8°	15,11	15,11
2,8	1,282	0,050	19,2	31,8	11,3	6,8	12,11	12,15
3,0	1,365	0,175	13,1	24,8	29,9	15,2	6,26	6,47
3,2	1,456	0,169	10,5	22,6	24,3	11,0	4,59	4,72
3,4	1,437	0,039	11,8	24,3	6,0	2,9	5,68	5,69
3,6	1,384	0,014	13,7	26,2	2,4	1,3	7,16	7,16
3,8	1,353	—	15,1	27,7	—	—	8,33	8,33
4,0	1,338	—	15,9	28,5	—	—	9,01	9,01
4,5	1,343	0,016	15,6	28,1	3,1	1,7	8,74	8,74
5,0	1,330	—	16,3	28,9	—	—	9,38	9,38
5,5	1,300	—	18,2	30,7	—	—	11,16	11,16
5,8	1,271	0,042	20,2	32,7	9,9	6,1	13,11	13,14
6,0	1,324	0,102	15,9	28,0	20,0	11,2	8,74	8,85
6,2	1,360	0,099	14,2	26,5	17,8	9,4	7,44	7,52
6,5	1,334	0,053	15,9	28,4	10,3	5,7	8,95	8,98
7,0	1,327	0,045	16,4	28,8	8,9	5,0	9,36	9,38
8,0	1,293	0,048	18,4	30,8	10,5	6,1	11,29	11,31
9,0	1,264	0,050	20,7	33,2	12,0	7,4	13,57	13,62
10,0	1,196	0,056	28,1	40,2	17,4	12,1	22,40	22,49
11,0	1,150	0,105	31,8	42,5	37,8	27,3	26,46	26,91
12,0	1,187	0,247	18,4	27,1	59,3	35,8	9,12	9,94
13,0	1,269	0,299	13,7	23,2	55,5	29,1	5,64	6,30
15,0	1,332	0,426	9,9	19,2	62,4	27,0	3,05	3,74
18,0	1,505	0,428	7,5	18,3	50,0	18,2	2,31	2,72

Zu den bereits angeführten Formeln fügen wir noch eine. Sie betrifft die Energie, die in einer absorbierenden Schicht den einfallenden Wellen entzogen wird. Akzeptieren wir (18) und (20), so erfolgt aus dem Ansatze (19):

$$(29) \qquad A = -\int_0^l \frac{d\bar{W}}{dx} \cdot V dx = V\left(1 - e^{-\frac{2\omega\varkappa}{c} l}\right)\bar{W}_0,$$

oder nach (28), wenn wir zudem für V die Phasengeschwindigkeit c/ν einführen

$$29\,a) \qquad A = 2\pi\left(1 - e^{-\frac{2\omega\varkappa}{c} l}\right)\frac{c\nu}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\Omega_1^2.$$

Wir sind somit vor einer Beziehung zwischen den wenigstens prinzipiell beobachtbaren Größen A, ν und $\varkappa$ angelangt.

Upsala, Fysiska Institutionen, 25. Mai 1918.

(Eingegangen 31. Mai 1918.)

3. *Elementare Theorie der atmosphärischen Spiegelungen;*

von Alfred Wegener.

Die häufigen Luftspiegelungen, sowohl nach oben wie nach unten, die ich während meines im ganzen vierjährigen Aufenthaltes in Grönland zu beobachten Gelegenheit hatte[1]), und die ein ausgezeichnetes Material für eine Prüfung der Theorie abgeben werden, veranlaßten mich zu einer Beschäftigung mit den vorhandenen, wesentlich auf Tait und Biot basierenden theoretischen Arbeiten, und führten mich dadurch bald zu der Einsicht, daß diese mehr für experimentelle Untersuchungen im Laboratorium zugeschnitten sind als für die atmosphärischen Spiegelungen. Dies hat auch einer der neueren Theoretiker auf diesem Gebiete, W. Hillers, selber ausgesprochen: „Für die Untersuchung der wirklichen atmosphärischen Luftspiegelungen mit ihren labilen Verhältnissen, die kaum eindeutig aus gegebenen Bedingungen zu entwickeln sind wie jene im Experiment, wird die Behandlung wohl noch „phänomenologisch" bleiben müssen. Eine Spiegelung wird „erklärt" sein, wenn es geglückt ist, die Erscheinungen aus einer beobachteten Temperaturfunktion berechnet zu haben. Einer solchen Durchrechnung stellen sich aber meist außerordentliche mathematische Schwierigkeiten entgegen, auch wenn die zur Berechnung notwendige Temperaturfunktion genügend genau bekannt wäre. Schon die jetzt in den meisten Handbüchern wiedergegebene Darstellung nach Tait der Vinceschen Luftspiegelung läßt das

1) Einen Teil dieser Beobachtungen (mit zahlreichen Abbildungen) findet man im Wetterjournal der „Meteorologische Terminbeobachtungen am Danmarks-Havn", Danmark-Ekspeditionen til Grönlands Nordöstkyst 1906—1908. Bd. II. No. 4 (Meddelelser om Grönland, Bd. XLII), Kóbenhavn 1911. Das (meist photographische) Material von der Grönlanddurchquerung mit Koch 1912/13 ist noch nicht veröffentlicht.

erkennen."[1]) Der Grund liegt darin, daß man meint, der Temperaturverlauf mit der Höhe müsse unter allen Umständen ein stetiger sein, und es dürften also keine Temperatursprünge vorkommen. Man suchte also nach einer solchen stetigen Funktion, welche imstande war, Spiegelbilder zu liefern, und der Erfolg der theoretischen Behandlung hing dann davon ab, ob sich diese Funktion integrieren ließ, so daß man die Gleichung der Lichtkurve ableiten konnte. Dieser Ansatz erscheint für atmosphärische Spiegelungen, namentlich solche nach oben, die durch eine über dem Beobachter gelegene Temperaturinversion erzeugt werden, recht ungeeignet. Auf der Danmark-Expedition habe ich für 7 Fälle mit Spiegelung nach oben Höhenlage und Betrag der Inversion mit Drachen oder Fesselballon ermittelt und die vertikale Temperaturverteilung durch Zustandskurven nach den Registrierungen dargestellt.[2]) Wie nach unserer heutigen Kenntnis der Inversionen ohnehin zu erwarten war, zeigte sich, daß das Aussehen dieser Zustandskurven von Fall zu Fall und auch zeitlich (zwischen Aufstieg und Abstieg) sehr variierte. Es erscheint gänzlich ausgeschlossen, hier eine mittlere Form zu finden, die man etwa versuchen könnte, analytisch darzustellen. Aber etwas Gemeinsames ist in diesen Kurven doch zu erkennen: sie erscheinen sämtlich als Unstetigkeiten des Temperaturverlaufes, durch welche die Luft in zwei Schichten, eine untere kalte und eine obere warme, zerlegt wird. Freilich ist dieser Temperatursprung nicht scharf, sondern durch teilweise Mischung der Schichten verwaschen; aber diese Mischung ist so verschieden weit vorgeschritten und zeigt im einzelnen ein so verschiedenes Aussehen, daß es unzweifelhaft das Naturgemäße ist, sie in erster Näherung zu vernachlässigen und mit einem scharfen Temperatursprung zu rechnen, den die bisherige Theorie gerade prinzipiell ausschloß. Man ist ja auch auf anderen Gebieten längst an diese Auffassung gewöhnt, daß die Inversionen Diskontinuitätsflächen zwischen verschieden temperierten Luftschichten sind, ein

1) W. Hillers, Photographische Aufnahme einer mehrfachen Luftspiegelung. Physik. Zeitschr. 14. p. 718 u. 719. 1913.

2) A. Wegener, Drachen- und Fesselballonaufstiege. Danmark-Ekspeditionen til Grönlands Nordóstkyst 1906—1908. Bd. II. Nr. 1 (Meddelelser om Grönland, Bd. XLII), Kóbenhavn 1909.

Begriff, der zuerst von Helmholtz eingeführt wurde und sogleich zur Erklärung der Luftwogen und Wogenwolken führte. Auch auf dem Gebiete der atmosphärischen Spiegelungen bringt diese Auffassung der Inversionen als Diskontinuitätsflächen, wie gezeigt werden wird, eine ungeheure Vereinfachung des Problems und gestattet, mit elementaren Hilfsmitteln eine Theorie abzuleiten, welche eine weitgehende Vergleichung mit den Beobachtungen ermöglicht.

Noch in einem zweiten wichtigen Punkte weicht die vorliegende Theorie von der bisherigen ab: die Krümmung der Erdoberfläche, durch deren Mitnahme die alte Theorie hoffnungslos kompliziert geworden wäre, konnte jetzt ohne Schwierigkeit berücksichtigt werden. Es zeigte sich dabei, daß gerade durch sie manche Erscheinungen überhaupt erst ihre Erklärung finden, so daß schon wegen ihres Fehlens die alte Theorie ganz unzulänglich erscheint. Man kann sich dies leicht an einigen Zahlen klarmachen, nämlich wenn man berücksichtigt, wieviel stärker die Erdkrümmung ist als die der Lichtstrahlen. Der Krümmungsradius der (allein in Frage kommenden) nahe horizontalen Lichtstrahlen ist nämlich bei einem Temperaturgefälle von 3,4° pro 100 m Höhe unendlich, bei Isothermie beträgt er immer noch ca. 4 Erdradien, und erst bei einem umgekehrten Gefälle von 11° pro 100 m Höhe wird er gleich dem Erdradius; sein gewöhnlichster Wert ist gleich 7 Erdradien. Unter diesen Umständen müssen also die Erscheinungen durch die Erdkrümmung ganz wesentlich beeinflußt werden, und es ist nicht zulässig, dieselbe zu vernachlässigen.[1])

Im folgenden wird der Versuch gemacht werden, die

1) In der Tat hat sich diese Vernachlässigung bereits gerächt; denn noch niemand, auch nicht Pernter in seiner „Meteorologische Optik" (Wien und Leipzig 1902) ist auf die richtige Erklärung der so häufig beschriebenen Verzerrung der Sonnenscheibe im Horizont gekommen, — eben weil sich die Theorie der Spiegelung nach oben nicht auf außerirdische Objekte anwenden läßt, solange man von der Erdkrümmung absieht. Die erste, qualitative Erklärung gab ich in meiner Abhandlung „Über die Ursache der Zerrbilder bei Sonnenuntergängen" in Beitr. z. Phys. d. freien Atmosphäre. Bd. 4. Heft 1. Die dort der Einfachheit halber gemachte Annahme, daß innerhalb jeder der beiden Schichten der Lichtstrahl geradlinig verläuft, wird in der vorliegenden Arbeit aufgegeben.

atmosphärischen Spiegelungen unter der Annahme zu berechnen, daß an der Schichtgrenze ein scharfer Temperatursprung herrscht, so daß der Lichtstrahl hier eine Brechung bzw. Reflexion erleiden kann. Dagegen wird vorausgesetzt, daß innerhalb der beiden Schichten normale Brechungsverhältnisse herrschen, d. h. der Lichtstrahl einen flachen Kreisbogen beschreibt, wie es in der Theorie der terrestrischen Refraktion gewöhnlich angenommen wird. Und endlich wird die Krümmung der Erdoberfläche und die konzentrische Krümmung der Schichtgrenze (selbstverständlich unter der vereinfachenden Annahme der Kugelgestalt) berücksichtigt werden.

Das Verhältnis des Erdradius zum Krümmungsradius des Lichtstrahles wird bekanntlich als Koeffizient der terrestrischen Refraktion (k) bezeichnet und kann entweder aus geodätischen Messungen oder aus dem Temperaturgefälle innerhalb der Schicht berechnet werden. Die Einführung von k in unsere Gleichungen gestattet also, auch das Temperaturgefälle innerhalb der Schichten zu berücksichtigen, wenn Beobachtungen darüber vorliegen. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man für k einen mittleren Wert, worüber weiter unten nähere Angaben gemacht werden.

Wir werden in drei Abschnitten die Spiegelung nach oben, diejenige nach unten und die Zerrbilder der Sonne im Horizont behandelt.

1. Spiegelung nach oben.

Bei dieser Spiegelung liegt, wie erwähnt, eine Inversion oberhalb des Beobachters. Den Schlüssel zum Verständnis der Erscheinungen bietet der Satz, daß der *am Auge horizontal eintreffende Strahl an der Schichtgrenze mit dieser den kleinsten Winkel bildet*, d. h. den größten Einfallswinkel hat. Der Beweis hierfür läßt sich leicht aus Fig. 1 ableiten.

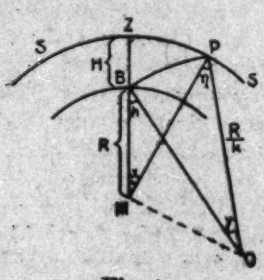


Fig. 1.

SS sei die Schichtgrenze. Der Beobachter B befinde sich an der Erdoberfläche. Vom Punkte P der Schichtgrenze erreicht ihn ein beliebiger Strahl PB, dessen Krümmungsmittelpunkt O

sei. M ist der Erdmittelpunkt. H sei die Höhe der Schichtgrenze, also $MP = R + H$, wo R der Erdradius ist. Nach der Definition von k ist $OB = OP = R/k$. $\sphericalangle MBO = h$ ist gleich dem Höhenwinkel des Strahles beim Beobachter, $\sphericalangle MPO = \eta = 90 - \alpha$ das Komplement des Einfallswinkels an der Schichtgrenze.

Das Quadrat der Seite MO ist nach dem Kosinussatz in den beiden Dreiecken MOB und MOP:

$$R^2 + \frac{R^2}{k^2} - 2\frac{R^2}{k}\cos h = (R+H)^2 + \frac{R^2}{k^2} - 2\frac{R}{k}(R+H)\cos\eta,$$

$$2\frac{R}{k}(R+H)\cos\eta = (R+H)^2 - R^2 + 2\frac{R^2}{k}\cos h,$$

$$\frac{R+H}{R}\cos\eta = \cos h + \frac{k}{2}\left[\left(\frac{R+H}{R}\right)^2 - 1\right].$$

Oder wenn wir $\frac{H}{R} = \varepsilon$ setzen:

$$(1) \qquad (1+\varepsilon)\cos\eta = \cos h + \frac{k}{2}(2\varepsilon + \varepsilon^2),$$

worin wir $\cos\eta$ auch durch $\sin\alpha$ ersetzen können. Da das zweite Glied der rechten Seite ebenso wie der Faktor $(1+\varepsilon)$ auf der linken nur von den vorgegebenen meteorologischen Bedingungen abhängt, ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Einfallswinkel α seinen größten oder η seinen kleinsten Wert erreicht, wenn $\cos h = 1$ oder $h = 0$ ist. Damit ist die Behauptung erwiesen.

Für jeden Wert von $h > 0$ wird der Einfallswinkel α einen kleineren Wert annehmen, und da $\cos(-h) = \cos h$, so erhält man denselben Wert α auch für den gleichen Höhenwinkel mit entgegengesetztem Vorzeichen. Bezeichnen wir der Kürze halber den Strahl, der beim Beobachter horizontal eintrifft, als horizontalen Strahl, so können wir sagen: zu jedem Strahl oberhalb des horizontalen gehört ein symmetrischer unterhalb desselben, welcher an der Schichtgrenze den gleichen Einfallswinkel besitzt; der Einfallswinkel des horizontalen aber ist der größte.

Eine Spiegelung kann erst dann eintreten, wenn dieser Einfallswinkel den Grenzbetrag für Totalreflexion überschreitet. Vom Beobachter gesehen, muß sich dann die Spiegelung auf einen Streifen bestimmter Breite beschränken, *dessen Mitte genau im astronomischen Horizont liegt.*

In Fig. 2 stellt $P_1 Z P$ die Schichtgrenze dar, und der flache Bogen $P_1 P$ einen Strahl, welcher in P (und also auch in P_1) an der Schichtgrenze gerade den Grenzeinfallswinkel besitzt. Ziehen wir von allen Punkten der Schichtgrenze diese Grenzstrahlen, so erfüllen sie in ihrer Gesamtheit eine Kugelschale, in welcher sich der Beobachter und sein Objekt jedenfalls befinden müssen, wenn eine Spiegelung zustande kommen soll; denn alle Strahlen, die von einem Punkte unterhalb der punktierten Kreislinie gezogen werden können, treffen die Schichtgrenze unter kleinerem Einfallswinkel und passieren sie also, ohne zurückgeworfen zu werden. Die Mächtigkeit dieser Kugelschale wollen wir deshalb die *Wirkungstiefe* der Inversion nennen. Sie ist nur abhängig von den Temperaturverhältnissen derselben.

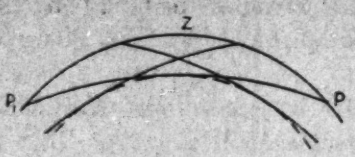


Fig. 2.

Über den *Einfluß der Entfernung auf die Art der gespiegelten Bilder* läßt sich einiges aus Fig. 3 entnehmen. Vom Beobachter B sind darin die beiden Grenzstrahlen der Totalreflexion und der horizontale Strahl (dieser gestrichelt) gezeichnet. Rechnet man die rückwärtigen Verlängerungen bis E hinzu, so sind die beiden Grenzstrahlen offenbar gleich lang; der horizontale Strahl aber ist kürzer.

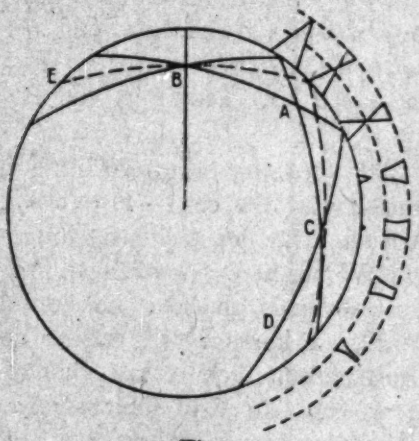


Fig. 3.

Infolgedessen müssen auch die beiden Reflexionspunkte der Grenzstrahlen bei E, A und D stets gleich weit von einander entfernt sein, während der Reflexionspunkt des horizontalen Strahles sich bei jeder neuen Reflexion mehr gegen sie verschiebt. Der Strahlengang ist also nicht genau symmetrisch zur Reflexionsstelle A, und bei C schneiden sich nur die beiden Grenzstrahlen, während der horizontale

hier etwas oberhalb dieses Schnittpunktes verläuft. Immerhin ist aber die Symmetrie noch so weit gewahrt, daß alle total reflektierten Strahlen, die bei A einen erheblichen Raum einnehmen, sich bei C knotenartig zusammenziehen. BC ist demnach diejenige Entfernung, in welcher die Objekte die größte Vertikalverzerrung erfahren; denn ein Objekt von geringer Höhe, das sich hier befindet, füllt für den Beobachter die ganze Breite des spiegelnden Streifens aus. Dicht jenseits von A, vom Beobachter aus gerechnet, ist dagegen die geringste Verzerrung des Spiegelbildes zu erwarten. Auch zwischen C und D nimmt die Verzerrung wieder ab; doch hält sie sich hier im oberen Teile des Spiegelbildes noch bis zur Reflexionsstelle. In der Figur sind direktes Bild und Spiegelbild an dem Beispiel einer steilen Pyramide schematisch erläutert: Während das direkte Bild mit zunehmender Entfernung vom Beobachter mehr und mehr unter den Horizont versinkt, sind die Spiegelbilder an den total reflektierenden Streifen gebunden, der stets in gleicher Höhe liegt. Die Spiegelung beginnt zunächst im oberen Teile dieses Streifens; bei zunehmender Entfernung dehnt sich das Spiegelbild nach unten aus, so daß die Pyramidenspitze schließlich unterhalb des spiegelnden Streifens liegen würde und also unsichtbar ist. Bei der in C stattfindenden Maximalphase der Vertikalverzerrung tritt nun eine interessante Erscheinung ein: jenseits derselben erscheint das Spiegelbild wieder aufrecht. *Die Vertikalverzerrung bildet also einen stetigen Übergang vom umgekehrten zum aufrechten Spiegelbilde.* Damit ist das Wesen dieser Vertikalverzerrung, die bei den Luftspiegelungen eine so überaus große Rolle spielt, erklärt.

Wir gehen nun dazu über, die Gleichungen für die quantitativen Berechnungen abzuleiten. Vorausgesetzt sei dabei die Berechnung des Brechungsquotienten der Schichtgrenze sowie des Refraktionskoeffizienten, da diese Größen fortwährend in den Gleichungen auftreten.

Um den *Brechungsquotienten der Schichtgrenze* aus dem dort herrschenden Drucke p und den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 der unteren und oberen Schicht zu berechnen, berücksichtigen wir, daß sich nach einem empirischen Gesetz[1])

1) Vgl. z. B. Chwolson, Lehrbuch d. Physik. 2. Bd. p. 372. Braunschweig 1904.

der absolute Brechungsquotient ν der Luft (gegen den leeren Raum) mit der Luftdichte ϱ so verändert, daß der Ausdruck $\frac{\nu - 1}{\varrho}$ konstant bleibt.

Es ist also

$$\nu = \frac{\varrho}{\varrho_0}(\nu_0 - 1) + 1,$$

wo sich ν_0 und ϱ_0 auf Luft von 0° C und 760 mm Druck beziehen. Ferner ist nach einem bekannten Gesetz der Brechungsquotient der Schichtgrenze gleich dem Verhältnis der absoluten Brechungsquotienten der unteren und der oberen Schicht:

$$n = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\frac{\varrho_1}{\varrho_0}(\nu_0 - 1) + 1}{\frac{\varrho_2}{\varrho_0}(\nu_0 - 1) + 1}.$$

Da nun

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_0} = \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{\varrho_2}{\varrho_0} = \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_2}$$

ist, so wird

$$n = \frac{\frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_1}(\nu_0 - 1) + 1}{\frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_2}(\nu_0 - 1) + 1}.$$

ν_0 ist gleich 1,000294; wir können daher $(\nu_0 - 1)$ als kleine Größe betrachten, und folglich auch den ganzen Ausdruck

$$\frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_2}(\nu_0 - 1);$$

daher können wir genähert schreiben:

$$n = \left[\frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_1}(\nu_0 - 1) + 1)\right] \cdot \left[1 - \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T_2}(\nu_0 - 1)\right].$$

Multiplizieren wir aus und vernachlässigen $(\nu_0 - 1)^2$, so wird

$$n = 1 + \frac{p}{760} \cdot 273\,(\nu_0 - 1)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

oder, wenn wir für ν_0 seinen Zahlenwert einführen und $T_2 - T_1 = \Delta T$ setzen:

$$(2) \qquad \begin{cases} n = 1 + 0{,}000106\,\frac{p}{T_1 T_2} \cdot \Delta T, \\ \text{oder wenn man } n - 1 = \delta \text{ setzt:} \\ \delta = 0{,}000106\,\frac{p}{T_1 T_2} \cdot \Delta T, \end{cases}$$

wobei p in Millimetern auszudrücken ist. Da der Faktor $p/T_1 T_2$ stets nahezu gleich $^1/_{100}$ ist, so genügt für Überschlagszwecke meist die vereinfachte Formel:

$$\delta = 10^{-6} . \Delta T . \tag{2a}$$

Die genauere Formel (2) gibt z. B. für $p = 750$ und $T_1 = 273$ folgende Werte von δ für eine Inversion von

$\Delta T =$	2°	5°	10°	15°
$\delta =$	0,0000021	0,0000052	0,0000103	0,0000152

Die Ermittelung des *Refraktionskoeffizienten* k ist eine bekannte Aufgabe der Geodäsie. Er wird dort aus gleichzeitigen gegenseitigen Zenitdistanzmessungen ermittelt. Auf diesem Wege, den wir empirisch nennen können, hat man folgende Werte gefunden[1]):

Landestriangulation, über Land	$k = 0{,}12$
Struve	$k = 0{,}12$
Baeyer, über Land	$k = 0{,}12$
Caraboeuf	$k = 0{,}13$
Landestriangulation nahe der Küste	$k = 0{,}13$
Gauss	$k = 0{,}13$
Dépôt de la Guerre	$k = 0{,}14$
Baeyer, nahe der Küste	$k = 0{,}14$
Ostpreußische Gradmessung	$k = 0{,}14$
Danmark-Expedition, über Land	$k = 0{,}16$
Delambre	$k = 0{,}17$
Baeyer, über Wasser	$k = 0{,}18$
Danmark-Expedition: über Wasser	$k = 0{,}52$
Danmark-Expedition: über Wasser zum Meereshorizont	$k = 0{,}58$

Wie stark k variieren kann, zeigt die folgende Zusammenstellung kleinster und größter Werte:

	Max.	Min.
Delambre	+0,60	−0,01
Ostpreußische Gradmessung	+0,15	+0,13
Nivellement Swinemünde-Berlin	+0,27	+0,08
Küstenvermessung	+0,39	+0,10
Landestriangulation	+0,17	+0,06
Gauss	+1,21	−0,11
Danmark-Expedition: über Land	+0,36	+0,02
Danmark-Expedition: „ Wasser	+1,72	+0,25
Danmark-Expedition: „ Wasser zum Meereshorizont	+1,22	+0,17

1) Nach I. P. Koch, Survey of Northeast Greenland, Danmark-Ekspeditionen til Grönlands Nordóstkyst 1906—1908. Bd. VI. Nr. 2 (Meddelelser om Grönland, Bd. XLVI), Kóbenhavn 1916. p. 164.

Die Werte schwanken also zwischen $-0{,}11$ (einem nach oben konkaven Strahl entsprechend) und $+1{,}7$, während etwa 1,15 dem Mittelwerte aus den geodätischen Messungen entspricht. Es ist hieraus ersichtlich, daß man bei bloßer Schätzung von k große Fehler begehen kann, und daß man womöglich versuchen muß, diesen Faktor aus Temperaturbeobachtungen zu ermitteln. Ist man genötigt, ohne derartige Anhaltspunkte seine Wahl zu treffen, so wird man jedenfalls einen Wert benutzen müssen, der wesentlich höher ist, als der eben genannte Mittelwert aus den geodätischen Messungen, da bei den letzteren sorgfältig diejenigen Tage ausgeschlossen sind, bei denen die Refraktion infolge von Inversionen abnorm war. Man kann in unserer Tabelle sehr leicht diese Beobachtungsreihen von solchen unterscheiden, bei welchen der Refraktionskoeffizient nicht nur als Nebenresultat abgeleitet wurde, sondern welche gerade zur Bestimmung desselben unternommen wurden. Da bei diesen auch die abnormen Zustände berücksichtigt sind, so fällt der Wert für k hier erheblich höher aus. Ganz besonders ist dies der Fall bei den Beobachtungen der Danmark-Expedition, auf welcher gerade auch recht häufig Luftspiegelungen wahrgenommen wurden. Man wird hiernach Werte zwischen $k = 0{,}2$ und $k = 0{,}5$ annehmen dürfen, wenn keine Anhaltspunkte für eine andere Wahl vorliegen.

Ist das Temperaturgefälle innerhalb der unteren Schicht etwa durch Drachenaufstiege bekannt, so läßt sich der Refraktionskoeffizient durch eine Rechnung, die wir, im Gegensatz zu seiner Ableitung aus geodätischen Messungen, als eine theoretische bezeichnen können, in folgender Weise ermitteln. Wir benutzen eine aus der Geodäsie bekannte Formel, ohne hier auf ihre Ableitung einzugehen[1]):

$$k = 0{,}000293 \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{g}{G} \cdot R \cdot F,$$

$$\text{wo} \quad F = \frac{1}{T} + \frac{1 - \frac{3e}{8p}}{7993} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{g}{G}$$

$$\text{und} \quad \frac{g}{G} = 1 - 0{,}00265 \cos 2\varphi - \frac{2h}{R}.$$

1) Fr. H. Helmert, Die mathematischen und physikalischen Theorien der höheren Geodäsie. II. Teil. p. 577. Nach I. P. Koch.

Hierin bedeutet p den Druck in Millimetern, g/G das Verhältnis der örtlichen Schwere zu derjenigen in 45° Breite am Meeresspiegel, R den Krümmungsradius des Ellipsoids, τ das Temperaturgefälle pro Meter, e den Dampfdruck, φ die geographische Breite und h die Höhe über dem Meere.

Für die roheren Zwecke unserer Rechnungen läßt sich diese Gleichung ganz erheblich vereinfachen. Wir setzen $\frac{g}{G} = 1$, vernachlässigen $\frac{3e}{8p}$ und betrachten R als Erdradius gleich 6370 km. Damit wird die Gleichung

$$k = 670{,}4 \frac{p}{T^2} (\tau + 0{,}0342). \tag{3}$$

Wenn wir zur weiteren Vereinfachung noch ein für alle Mal $p = 750$ und $T = 273$ setzen, so wird

$$k = 6{,}75\,(\tau + 0{,}034). \tag{3a}$$

Hiermit erhält man z. B. folgende Zahlenwerte für k:

Temp.-Gefälle pro 100 m	− 3,4°	− 1,0°	− 0,5°	0,0°	+ 6,9°	+ 11,4°
$k =$	0	0,16	0,20	0,23	0,50	1,00

Nach dieser Vorbereitung sollen nunmehr die Gleichungen für die Spiegelung nach oben abgeleitet werden.

Um zu entscheiden, *ob eine Schichtgrenze* von gegebener Höhe über dem Beobachter und von gegebenen Temperaturverhältnissen *eine Luftspiegelung erzeugen kann*, berechnen wir aus Gleichung (1) den Einfallswinkel α_0 des horizontalen Strahles, indem wir $h = 0$ setzen:

$$(1 + \varepsilon) \sin \alpha_0 = 1 + \frac{k}{2} (2\varepsilon + \varepsilon^2),$$

$$\sin \alpha_0 = \frac{1}{1 + \varepsilon} + \frac{k}{2} \cdot \frac{2\varepsilon + \varepsilon^2}{1 + \varepsilon}.$$

Soweit ist die Formel streng. Wir betrachten nun ε als kleine Größe und setzen also $\varepsilon^2 = 0$ und

$$\frac{1}{1 + \varepsilon} = 1 - \varepsilon$$

und erhalten:

$$\sin \alpha_0 = 1 - \varepsilon\,(1 - k).$$

Nun lautet die Bedingung für Totalreflexion

$$\sin \alpha_0 \geqq \frac{1}{n},$$

worin n der Brechungsquotient der Schichtgrenze, also gleich $1 + \delta$ ist. Also

$$\sin \alpha_0 \geqq \frac{1}{1+\delta}.$$

Zusammen mit der vorigen Gleichung ergibt dies

$$1 - \varepsilon(1-k) \geqq \frac{1}{1+\delta},$$

oder unter Rücksicht darauf, daß auch δ eine kleine Größe ist:

$$1 - \varepsilon(1-k) \geqq 1 - \delta, \quad \text{und also}$$

$$\varepsilon(1-k) \leqq \delta. \tag{4}$$

Dies ist die Bedingungsgleichung für Luftspiegelung nach oben. Um einige Zahlenwerte zu geben, seien in der folgenden Tabelle für einige Werte von k und H diejenigen Werte von δ zusammengestellt, welche mindestens erreicht sein müssen, wenn Luftspiegelung eintreten soll.

Minimalwerte für $\delta \times 10^6$

H	50 m	100 m	150 m	200 m
$k = 0{,}2$	6,3	12,6	18,8	25,1
$k = 0{,}5$	3,9	7,8	11,8	15,7

Mit Rücksicht auf Gleichung (2a) kann der Inhalt dieser Tabelle offenbar näherungsweise gleich dem Inversionsbetrage an der Schichtgrenze gesetzt werden.

Wenn beide Seiten der Ungleichung (4) einander gleich sind, so besagt dies offenbar, daß nur für den horizontalen Strahl gerade noch Totalreflexion eintritt. Dies ist der Fall, wenn die Höhe H der Inversion gerade gleich ihrer Wirkungstiefe ist. Da

$$\varepsilon = \frac{H}{R},$$

ergibt sich so die *Wirkungstiefe* nach

$$W = R\frac{\delta}{1-k}. \tag{5}$$

Eine Inversion um 10° ($\delta = 10^{-5}$) wird also bei $k = 0{,}2$ eine Wirkungstiefe von 80 m haben, bei $k = 0{,}5$ eine solche von 130 m.

Um die *Breite des spiegelnden Streifens* zu erhalten, berechnen wir den Höhenwinkel h des Grenzstrahles für Total-

reflexion, indem wir in Gleichung (1) die Beziehung

$$\sin \alpha = \frac{1}{1+\delta}$$

berücksichtigen:

$$\cos h_0 = \frac{1+\varepsilon}{1+\delta} - \frac{k}{2}(2\varepsilon + \varepsilon^2),$$

oder, wenn wir δ und ε als kleine Größen betrachten:

$$\cos h_0 = 1 - \delta + \varepsilon(1-k).$$

Da die Berechnung des kleinen Winkels h durch den Cosinus ungenau ausfällt, bilden wir hieraus den Sinus:

$$\sin h_0 = \sqrt{1 - \cos^2 h_0} = \sqrt{2\delta - 2\varepsilon(1-k)},$$

oder in Minuten:

$$h_0' = \frac{\sqrt{2}}{\sin 1'} \sqrt{\delta - \varepsilon(1-k)}.$$

Die Breite b des spiegelnden Streifens ist gleich dem doppelten Betrag, also

$$b' = 9700 \sqrt{\delta - \varepsilon(1-k)}; \tag{6}$$

z. B. erhält man für $H = 50$ m und $\delta = 10^{-5}$ die Breite 4,2′, wenn $k = 0{,}2$ ist, oder 24,0′, wenn $k = 0{,}5$ ist.

Die *Entfernung des Objekts* vom Beobachter kann, wie bereits Fig. 3 lehrt, stark variieren. Wir können aber einen Begriff davon erhalten, wenn wir uns die Entfernung berechnen, in welcher ein beliebiger, vom Beobachter ausgehender Strahl die Schichtgrenze trifft. Wählen wir dann den Strahl so, daß er der oberen Grenze des spiegelnden Streifens entspricht

$$\left(\sin \alpha = \frac{1}{n}\right),$$

so haben wir die Entfernung des nächstgelegenen Reflexionspunktes überhaupt; setzen wir statt dessen $h = 0$, so haben wir die Entfernung des Reflexionspunktes des horizontalen Strahles. Die Objekte müssen jedenfalls jenseits der so gefundenen Abstände liegen.

Wir greifen zurück auf Fig. 1 und führen die Bezeichnung ein: $x = \sphericalangle BMP$ und $y = \sphericalangle BOP$. Ferner denken wir uns die Sehne BP gezogen, welche mit den Tangenten in B und P den Winkel $y/2$ bildet, so daß die Zenitdistanz dieser Sehne in B gleich

$$90 - h + \frac{y}{2}$$

und der Winkel bei P zwischen der Sehne und dem Radius MP gleich

$$\alpha - \frac{y}{2}$$

wird. Dann ist der Außenwinkel ZBP des Dreiecks MBP:

$$90 - h + \frac{y}{2} = x + \alpha - \frac{y}{2},$$

oder

$$(90 - \alpha) - h = x - y.$$

Bezeichnet D die gesuchte Entfernung BP in Kilometern, so können wir genähert sowohl

$$\sin x = \frac{D}{R} \quad \text{als} \quad \sin y = \frac{D}{R} \cdot k$$

und also $y = k\,x$ setzen, so daß wird: $(90 - \alpha) - h = x\,(1 - k)$. Da alle drei Winkel $(90 - \alpha)$, h und x klein sind, kann man schreiben:

$$\cos\alpha - \sin h = (1 - k)\sin x = (1 - k)\frac{D}{R},$$

so daß wird:

$$D = \frac{R}{1 - k}(\cos\alpha - \sin h).$$

Dies ist die allgemeine Gleichung, die für einen beliebigen Strahl gilt. Spezialisieren wir sie für die obere Grenze des spiegelnden Streifens, so haben wir hinzuzunehmen die Gleichung

$$\sin\alpha = \frac{1}{1 + \delta},$$

woraus man leicht die genäherte Formel findet: $\cos\alpha = \sqrt{2\delta}$.

Ferner wird nach der allgemeinen Gleichung (1):

$$\cos h = (1 + \varepsilon)\sin\alpha - k\varepsilon$$

oder für $\sin\alpha = \frac{1}{1 + \delta}$:

$$\cos h = 1 - \delta + \varepsilon(1 - k).$$

Hieraus findet man

$$\sin h = \sqrt{2\delta - 2\varepsilon(1 - k)}.$$

Setzen wir beide Werte ein, so folgt

$$(7) \qquad D = \frac{R\sqrt{2}}{1 - k}\left[\sqrt{\delta} - \sqrt{\delta - \varepsilon(1 - k)}\right].$$

Diese Gleichung gestattet, die Entfernung des Reflexionspunktes des oberen Grenzstrahls des spiegelnden Streifens

zu finden. Z. B. wird sie für $H = 50$ m und $\delta = 10^{-5}$ gleich 14 km, wenn $k = 0{,}2$ ist, und gleich 12 km, wenn $k = 0{,}5$ ist.

Um andererseits den Reflexionspunkt des horizontalen Strahles zu finden, setzen wir in unserer allgemeinen Gleichung $h = 0$ und drücken α nach Gleichung (1) durch h aus:

$$\sin\alpha = \frac{\cos h + \varepsilon k}{1 + \varepsilon} = (1 + \varepsilon k)(1 - \varepsilon) = 1 - \varepsilon(1 - k).$$

Hieraus findet man

$$\cos\alpha = \sqrt{2\varepsilon(1 - k)},$$

so daß wird

$$D = R\sqrt{\frac{2\varepsilon}{1 - k}}. \tag{8}$$

In diesem Falle ist D natürlich unabhängig vom Brechungsquotienten der Schichtgrenze. Für $H = 50$ m erhalten wir nach dieser Gleichung $D = 28$ km, wenn $k = 0{,}2$, oder 36 km, wenn $k = 0{,}5$ ist.

2. Spiegelung nach unten.

Die Spiegelung nach unten verlangt ein umgekehrtes Dichtegefälle in der Luft, so daß die leichte Luft unten, die schwere oben liegt. Da diese Schichtung nicht stabil ist, so kann sie längere Zeit nur unmittelbar über dem Boden bestehen, wo sie zwar auch unausgesetzt durch vertikalen Luftaustausch zerstört, aber gleichzeitig durch Wärmezufuhr vom Boden her immer wieder erneuert wird. Es herrscht dann als stationärer Zustand im untersten Höhenmeter oder Halbmeter eine Abnahme der Temperatur nach oben von ca. 1—5°. Die Bedingung hierzu ist offenbar, daß der Boden wärmer ist als die Luft, was besonders über sonnenbestrahlten Wüsten, im Polargebiete auch über dem herbstlichen Neueis und sehr häufig auch auf See zutrifft. Es ist also klar, daß hier nicht eine scharfe Schichtgrenze wirksam ist, sondern daß das Dichtegefälle hier in der untersten Luftschicht stetig verläuft. Bei der Spiegelung nach unten läßt sich also der Ansatz der alten Theorie eher rechtfertigen als bei der nach oben, indessen bleibt auch hier die Vernachlässigung der Erdkrümmung durchaus unzulässig. Es wäre also, streng genommen, nötig, die alte Theorie unter Berücksichtigung der Erdkrümmung zu verbessern. Es ist aber wenig wahrscheinlich,

daß sich bei dieser Komplikation der Aufgabe ein Resultat erzielen läßt, welches eine bequeme Vergleichung von Theorie und Beobachtung ermöglicht.

Da sich aber der intensive Luftaustausch vom Boden her nur in einer sehr dünnen Schicht geltend macht, die nur selten mehr als 1 m dick zu sein pflegt, und oft noch unter dieser Größe bleibt, so werden wir jedenfalls eine für die meisten Fälle sehr brauchbare Annäherung erhalten, wenn wir auch hier eine scharfe Schichtgrenze annehmen, die mit dem Erdboden zusammenfällt. Die Ungenauigkeit, die man damit begeht, ist so gering, daß sie reichlich durch den Vorteil aufgewogen wird, Gleichungen zu erhalten, die eine bequeme Vergleichung mit den Beobachtungen ermöglichen.

Fig. 4 erläutert die wesentlichen Erscheinungen dieser Spiegelung. B ist der Beobachter; der flache Kreisbogen BP sei der untere Grenzstrahl des spiegelnden Streifens. Der mit demselben Krümmungsradius gezeichnete Kreisbogen BC, der bei C die Erdoberfläche tangiert, stellt die Sicht nach der Kimm und also zugleich die obere Begrenzung des spiegelnden Streifens dar. Die Breite des spiegelnden Streifens ist also der Winkel zwischen den Kreisbögen BP und BC bei B. Bei der Spiegelung nach unten liegt, wie man sieht, der spiegelnde Streifen nicht im astronomischen Horizont, sondern erstreckt sich von der Kimm abwärts. Ferner ist klar, daß hier gar keine andere Bedingung für das Auftreten der Spiegelung besteht, als daß überhaupt ein Temperatursprung vorhanden ist. Jeder noch so kleine Temperatursprung erzeugt bereits eine Spiegelung, gleichgültig, in welcher Höhe sich der Beobachter befindet. Hierin liegt die Erklärung für die Tatsache, daß Spiegelungen nach unten so viel häufiger zur Beobachtung gelangen als solche nach oben. Da die Schichtgrenze als konvexer Spiegel wirkt, ist auch einleuchtend, daß das Spiegelbild in vertikaler Richtung etwas geschrumpft

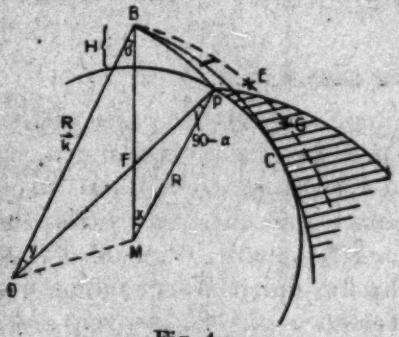


Fig. 4.

erscheinen muß, im Gegensatze zur Spiegelung nach oben, bei welcher das gespiegelte Bild stets mehr oder weniger in der Vertikalen gezerrt ist.

Man sieht leicht, daß alle Gegenstände, die sich in dem schraffierten Raume der Fig. 4 befinden, gespiegelt werden. Zwei Berge, deren Gipfel z. B. in E und G liegen, also von B aus in derselben Höhe erscheinen, verhalten sich verschieden, indem von dem näher gelegenen nur der untere Teil, der entferntere aber ganz gespiegelt wird. Diese Verhältnisse werden durch Fig. 5 erläutert.

Fig. 5.

Um die Gleichungen der Luftspiegelung nach unten zu berechnen, fassen wir zunächst den Strahl BP in der Fig. 4 als einen beliebigen auf und leiten die Gleichungen für den Depressionswinkel d und die Länge D desselben ab. Indem wir diese Gleichungen sodann einerseits für die untere, andererseits für die obere Grenze des spiegelnden Streifens spezialisieren, erhalten wir alle Elemente der Spiegelung.

Wenn α der Einfallswinkel des Strahles an der Schichtgrenze ist, so ist offenbar $\sphericalangle OPM = 90 - \alpha$. Ferner ist $\sphericalangle OBM = d$. Wir wenden auf die gemeinsame Seite OM der beiden Dreiecke OBM und OPM den Cosinussatz an und erhalten:

$$\left(\frac{R}{k}\right)^2 + (R+H)^2 - \frac{2R}{k}(R+H)\cos d = \left(\frac{R}{k}\right)^2 + R^2 - \frac{2R^2}{k}\sin\alpha,$$

oder $$\cos d = \frac{k}{2}\left(\frac{R+H}{R} - \frac{R}{R+H}\right) + \frac{R}{R+H}\sin\alpha;$$

setzen wir wieder

$$\frac{H}{R} = \varepsilon, \text{ so wird: } \cos d = \frac{k}{2}\left(1 + \varepsilon - \frac{1}{1+\varepsilon}\right) + \frac{\sin\alpha}{1+\varepsilon}.$$

Soweit ist die Formel streng. Behandeln wir ε als kleine Größe, so können wir genähert schreiben:

$$\cos d = k\varepsilon + (1-\varepsilon)\sin\alpha. \tag{9}$$

Damit haben wir die allgemeine Gleichung für d. Wir leiten gleich auch diejenige für D ab: $\sphericalangle BFP$ ist offenbar einerseits gleich $x + (90 - \alpha)$ und andererseits gleich $y + d$, also:

$$d - (90 - \alpha) = x - y .$$

Nun können wir, wie schon früher, genähert schreiben:

$$\sin x = \frac{D}{R} \quad \text{und} \quad \sin y = \frac{D}{R} \cdot k$$

und also

$$y = k \,.\, x ,$$

da x und y kleine Winkel sind. Damit erhalten wir

$$d - (90 - \alpha) = x\,(1 - k) .$$

Da auch d und $(90 - \alpha)$ kleine Winkel sind, können wir statt dessen schreiben

$$\sin d - \cos \alpha = (1 - k) \sin x = (1 - k) \frac{D}{R} ,$$

oder

$$D = \frac{R}{1 - k} (\sin d - \cos \alpha). \tag{10}$$

Damit haben wir auch die allgemeine Gleichung für die Entfernung des Reflexionspunktes.

Wir spezialisieren nun (9) und (10) zunächst für die *untere Grenze* des spiegelnden Streifens, indem wir

$$\sin \alpha = \frac{1}{n} = \frac{1}{1 + \delta}$$

setzen, oder da δ klein ist,

$$\sin \alpha = 1 - \delta .$$

Damit erhalten wir aus Gleichung (9):

$$\cos d_u = 1 - \delta - \varepsilon\,(1 - k)$$

oder, da d_u als kleiner Winkel besser aus dem Sinus berechnet wird:

$$\sin d_u = \sqrt{2\,\delta + 2\,\varepsilon(1 - k)} ,$$

oder in Minuten

$$d_u' = \frac{\sqrt{2}}{\sin 1'} \sqrt{\delta + \varepsilon(1 - k)} . \tag{11}$$

Führen wir die gleiche Spezialisierung in (10) ein, indem wir $\cos \alpha = \sqrt{2\,\delta}$ setzen, so wird

$$D_u = \frac{R}{1 - k} (\sin d_u - \sqrt{2\,\delta}) ,$$

oder, wenn wir für $\sin d_u$ seinen Wert einführen:

$$D_u = \frac{R\sqrt{2}}{1-k}\left(\sqrt{\delta + \varepsilon(1-k)} - \sqrt{\delta}\right). \tag{12}$$

Nunmehr spezialisieren wir (9) und (10) andererseits für die *obere Grenze* des spiegelnden Streifens, d. h. für den nach der Kimm gerichteten Strahl, indem wir $\sin a = 1$ bzw. $\cos a = 0$ setzen, und erhalten

$$\cos d_0 = 1 - \varepsilon(1-k)$$

oder

$$\sin d_0 = \sqrt{2\varepsilon(1-k)},$$

oder in Minuten

$$d_0' = \frac{\sqrt{2}}{\sin 1'}\sqrt{\varepsilon(1-k)}. \tag{13}$$

Und für die Entfernung

$$D_0 = \frac{R}{1-k}\sin d_0,$$

oder, wenn wir für $\sin d_0$ seinen Wert einsetzen

$$D_0 = R\sqrt{\frac{2\varepsilon}{1-k}}. \tag{14}$$

Die Gleichungen (11) bis (14) gestatten, alle wichtigen Elemente der Spiegelung aus dem Temperatursprung, der Höhe des Beobachters und dem Refraktionskoeffizienten zu berechnen. Insbesondere ist die Breite des spiegelnden Streifens gleich $d_u - d_0$ und die kleinste Entfernung spiegelnder Objekte D_u.

Wenn über den Refraktionskoeffizienten k keine Anhaltspunkte vorliegen, so wird man ihn bei Spiegelung nach unten etwa gleich dem Mittel aus den geodätischen Werten, d. h. ca. 0,15 wählen. Mit diesem Werte geben unsere Gleichungen für eine Höhe des Beobachters von 10 m (dem Verdeck eines Schiffes entsprechend) und für einen Temperatursprung von 5° ($\delta = 0{,}000005$) das Resultat $d_u = 12{,}2'$, $d_0 = 5{,}6'$, also eine Breite des spiegelnden Streifens von 6,6', ferner $D_u = 3{,}0$ km und $D_0 = 12{,}2$ km.

3. Zerrbilder der Sonne (und des Mondes) im Horizont.

Die Zerrbilder und Spiegelungen der Sonne bei ihrem Auf- oder Untergang bilden das siderische Gegenstück der terrestrischen Luftspiegelungen und werden durch die gleichen

Ursachen hervorgerufen. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Spiegelung nach unten für die Sonne in derselben Weise in Erscheinung treten muß wie für terrestrische Objekte, so daß wir diese hier nicht näher zu behandeln brauchen. Die Spiegelung nach oben muß sich bei der Sonne in der Weise geltend machen, daß sie die Sonnenscheibe teilt, indem nur oberhalb und unterhalb des spiegelnden Streifens überhaupt Licht von außen zum Beobachter gelangen kann. Der spiegelnde Streifen der terrestrischen Luftspiegelung wird hier also zu einem *blinden Streifen* im Sonnenbilde.

Qualitativ läßt sich das hierbei wirksame Gesetz ohne weiteres aus Fig. 6 ablesen. Wenn BAA' und BCC' die den blinden Streifen begrenzenden Grenzstrahlen der Totalreflexion sind, bei denen also die äußeren Strahlenteile gerade die Schichtgrenze in A und C tangential verlassen, so sind bei den benachbarten Strahlen BE und BD sowohl Einfallswinkel wie Austrittswinkel an der Schichtgrenze bereits kleiner geworden. Bei dem oberen Strahle (BEE') bewirkt nun diese Verkleinerung des Austrittswinkels eine Hebung des Astes EE', sie wirkt daher in gleichem Sinne wie auch die Hebung des inneren Astes BE. Die beiden äußeren Äste EE' und AA' werden also stärker divergieren als die beiden inneren BE und BA. Mit anderen Worten: *Oberhalb des blinden Streifens herrscht Vertikalschrumpfung.* Anders bei den Strahlen unterhalb des spiegelnden Streifens. Denn hier wirkt die Hebung des äußeren Astes entgegen der Senkung des inneren Astes, so daß die äußeren Äste CC' und DD' jedenfalls weniger divergieren als die inneren BC und BD. *Es herrscht also unterhalb des blinden Streifens Vertikalzerrung.* Diese Vertikalzerrung lernten wir schon früher als Übergang zwischen aufrechtem und umgekehrtem Bilde kennen, und in der Tat ist dies auch hier der Fall, da, wie gezeigt werden wird, dicht unterhalb des blinden Streifens sich die benachbarten Strahlen infolge Überkompensierung der Senkung schneiden und also ein umgekehrtes Bild geben. Wir wollen diese noch wenig

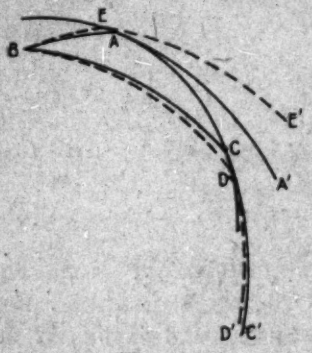


Fig. 6.

bekannte Erscheinung als *Nachspiegelung* bezeichnen, weil sie bei Sonnenuntergängen erst dann deutlich in Erscheinung tritt, wenn die Sonne bereits den blinden Streifen ganz passiert hat und sich von seinem Unterrande loslösen will, also zu einem Zeitpunkte, zu dem der Beobachter keine weitere Refraktionsstörung mehr erwartet. Wir werden auf diese interessante Erscheinung der Nachspiegelung weiter unten zurückkommen.

Unsere vorangehenden Ausführungen über die terrestrische Luftspiegelung nach oben geben uns auch die Mittel an die Hand, die quantitative Berechnung der Zerrbilder bei Sonnenuntergängen durchzuführen. In Fig. 7, welche bis auf die Fortsetzung des Strahles außerhalb der Schichtgrenze identisch mit Fig. 1 ist, bedeutet wieder B den Beobachter und P einen Punkt der Schichtgrenze, M den Erdmittelpunkt und O den Krümmungsmittelpunkt des Strahles BP. Verfolgen wir den Lichtstrahl von B bis außerhalb der Atmosphäre, so wird er bis P um den Winkel y gesenkt, in P um den Winkel $\beta - \alpha$ und sodann noch um die astronomische Refraktion r weitergesenkt. Letztere kann aus Bessels Refraktionstafeln entnommen werden, wobei aber als scheinbare Höhe der Winkel $90 - \beta = \zeta$ zu benutzen ist. Wir wollen deshalb diese Refraktion mit r_ζ bezeichnen. Die Gesamtablenkung nach unten ist also

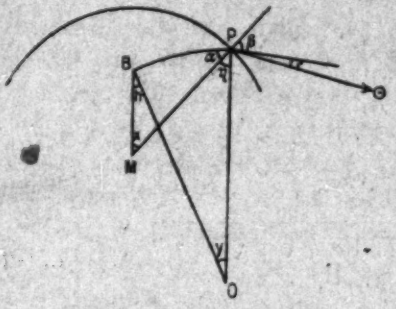


Fig. 7.

$$\Delta = y + \beta - \alpha + r_\zeta ,$$

oder wenn wir statt α und β ihre Komplemente η und ζ einführen:

$$\Delta = y + \eta - \zeta + r_\zeta .$$

Bezeichnet h die scheinbare Höhe der Sonne beim Beobachter, $h_\odot$ die astronomische Sonnenhöhe, so ist

$$h_\odot = h - \Delta ,$$

oder

$$h_\odot = h - y - \eta + \zeta - r_\zeta .$$

Aus der Figur läßt sich unmittelbar die Beziehung ablesen:

$$y + \eta = x + h .$$

Benutzen wir die früher abgeleitete genäherte Beziehung

$$x = \frac{y}{k},$$

so wird hiernach

$$y\left(1 - \frac{1}{k}\right) = h - \eta .$$

Setzen wir diesen Wert von y in die Gleichung für $h_\odot$ ein, so wird

$$h_\odot = \frac{h - \eta}{1 - k} + \zeta - r_\zeta . \tag{15}$$

Offenbar ist das Problem gelöst, wenn wir für jede Höhe h beim Beobachter die zugehörige astronomische Höhe angeben können. Wir müssen also der Reihe nach die drei Größen η, ζ und r_ζ berechnen.

Zur Berechnung von η benutzen wir die allgemeine Gleichung (1), welche sich unter Berücksichtigung, daß ε $(= H/R)$ eine kleine Größe ist, schreibt:

$$\cos\eta = \varepsilon k + (1 - \varepsilon)\cos h .$$

Da $\cos\eta = 1 - 2\sin^2\frac{\eta}{2}$ und $\cos h = 1 - 2\sin^2\frac{h}{2}$,

so wird

$$1 - 2\sin^2\frac{\eta}{2} = \varepsilon k + 1 - \varepsilon - 2(1 - \varepsilon)\sin^2\frac{h}{2},$$

oder

$$\sin^2\frac{\eta}{2} = (1 - \varepsilon)\sin^2\frac{h}{2} + \frac{\varepsilon}{2}(1 - k).$$

Da η und h kleine Winkel sind, schreiben wir statt

$$\sin^2\frac{\eta}{2} \quad \frac{\eta^2}{4}\sin^2 1',$$

wobei η in Minuten ausgedrückt ist, und ebenso statt

$$\sin^2\frac{h}{2} \quad \frac{h^2}{4}\sin^2 1',$$

so daß wir erhalten

$$\eta^2 = (1 - \varepsilon)h^2 + \frac{2\varepsilon(1 - k)}{\sin^2 1'} . \tag{16}$$

Wenn man nur auf Zehntelminute rechnet, kann man hierbei unbedenklich ε im ersten Gliede vernachlässigen, so daß wird

$$\eta^2 = h^2 + \frac{2\varepsilon(1 - k)}{\sin^2 1'} . \tag{16a}$$

Diese Gleichung gestattet eine bequeme Berechnung des Winkels η.

Zur *Berechnung von* ζ benutzen wir die Definitionsgleichung

$$\frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = 1 + \delta,$$

welche wir auch schreiben können

$$\cos\zeta = (1+\delta)\cos\eta\,.$$

Wenden wir wieder auf beide Kosinusse den Satz

$$\cos\zeta = 1 - 2\sin^2\frac{\zeta}{2}$$

an, so wird

$$1 - 2\sin^2\frac{\zeta}{2} = (1+\delta) - 2(1+\delta)\sin^2\frac{\eta}{2},$$

oder

$$\sin^2\frac{\zeta}{2} = (1+\delta)\sin^2\frac{\eta}{2} - \frac{\delta}{2},$$

wofür wir wieder schreiben können

$$\zeta^2 = (1+\delta)\eta^2 - \frac{2\delta}{\sin^2 1'}\,. \tag{17}$$

ζ und η sind hierin wieder in Minuten auszudrücken.

Rechnet man nur auf Zehntelminuten, so kann auch hier δ im ersten Gliede vernachlässigt werden, so daß wird

$$\zeta^2 = \eta^2 - \frac{2\delta}{\sin^2 1'}\,. \tag{17a}$$

Die *Refraktion* r_ζ endlich entnehmen wir der Besselschen Tabelle, von der hier ein Auszug gegeben sei:

ζ	0′	10′	20′	30′	40′	50′	60′
r_ζ	34,90′	32,82′	30,87′	29,06′	27,38′	25,83′	24,41′

Wünscht man hierbei noch Druck und Temperatur zu berücksichtigen, so ist der Wert für r noch mit dem Faktor $(1-a-b)$ zu multiplizieren, wo a und b aus den folgenden beiden abgekürzten Tabellen entnommen werden können:

Luftdruck	720	730	740 mm	Temp.	−10°	0°	+10°	+20°
a	0,042	0,029	0,015	b	−0,073	−0,034	+0,002	+0,036

Als Druck und Temperatur müssen natürlich diejenigen dicht oberhalb der Schichtgrenze gewählt werden.

Man hat also die folgenden Gleichungen durchzurechnen, wenn man aus der Höhe der Inversion (oder ihrem Verhältnis ε zum Erdradius), dem Inversionsbetrag ($\delta \times 10^6$) und dem Refraktionskoeffizienten k der unteren Schicht den Verlauf eines Sonnenunterganges vollständig berechnen will:

(15)—(17)
$$\begin{cases} \eta^2 = h^2 + \dfrac{2\,\varepsilon(1-k)}{\sin^2 1'}, \\ \zeta^2 = \eta^2 - \dfrac{2\,\delta}{\sin^2 1'}, \\ h_\odot = \dfrac{h-\eta}{1-k} + \zeta - r_\zeta. \end{cases}$$

An der Hand unserer Gleichungen läßt sich auch die Notwendigkeit der Nachspiegelung leicht erweisen. Differentiieren wir die Gleichung für $h_\odot$ nach h, so erhalten wir

$$\frac{\partial h_\odot}{\partial h} = \frac{1}{1-k} - \frac{\partial \eta}{\partial h}\cdot\frac{1}{1-k} + \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial \eta}{\partial h} - \frac{\partial r_\zeta}{\partial \zeta}\cdot\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial \eta}{\partial h},$$

oder

$$\frac{\partial h_\odot}{\partial h} = \frac{1}{1-k} - \frac{\partial \eta}{\partial h}\cdot\frac{1}{1-k} + \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial \eta}{\partial h}\left(1 - \frac{\partial r_\zeta}{\partial \zeta}\right).$$

$\partial r_\zeta/\partial\zeta$ können wir für kleine Winkel ζ als konstant betrachten und aus der Besselschen Tabelle zu ca. $-0{,}2$ entnehmen, so daß die Klammer gleich $+1{,}2$ wird. $\partial\eta/dh$ ist endlich und negativ. $\partial\zeta/\partial\eta$ aber ist für $\zeta = 0$ gleich $+\infty$. Dies sieht man leicht, wenn man die Definitionsgleichung

$$\cos\zeta = (1+\delta)\cos\eta$$

differentiiert:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \eta} = (1+\delta)\frac{\sin\eta}{\sin\zeta} = \frac{(1+\delta)\sin\eta}{0}.$$

Infolgedessen wird auch

$$\frac{\partial h_\odot}{\partial h} = -\infty \text{ für } \zeta = 0,$$

d. h. für die untere Grenze des blinden Streifens, oder mit anderen Worten: In unmittelbarer Nachbarschaft des blinden Streifens wird trotz der Senkung des Strahles beim Beobachter der außerhalb der Atmosphäre liegende Ast gehoben und kommt also zum Schnitt nicht nur mit dem Grenzstrahl selbst, sondern auch mit dem späteren bei fortschreitender Senkung, bei denen dann auch außerhalb der Atmosphäre die Senkung wieder überwiegt. Man kann

ohne Schwierigkeit die Differentialquotienten $\partial\eta/\partial h$ und $\partial\zeta/\partial\eta$ bilden und durch Nullsetzen von $\partial h_\odot/\partial h$ die Gleichung desjenigen Höhenwinkels h beim Beobachter berechnen, bis zu welchem die Umkehrung des Bildes herabreicht. Man erhält so die Gleichung für die untere Grenze der Nachspiegelung

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\eta} - \frac{A}{\zeta}, \tag{18}$$

wo die Konstante

$$A = \left(1 - \frac{\partial r_\zeta}{\partial \zeta}\right)(1 - k) \text{ ist.}$$

Wenn man hieraus mit Hilfe der ersten beiden Gleichungen des Systems (15) — (17) η und ζ eliminiert, erhält man den gesuchten Höhenwinkel h für die untere Grenze der Nachspiegelung. Es ist mir indessen bisher nicht gelungen, die Elimination in einer Weise auszuführen, welche eine für die praktische Rechnung brauchbare Formel liefert.

Die Berechnung eines Sonnenunterganges möge an einem *Beispiel* erläutert werden. Gegeben sei die Höhe der Schichtgrenze zu 50 m ($H = 0{,}05$ km) ferner der Inversionsbetrag zu 7^0 ($\delta = 0{,}000007$) und der Refraktionskoeffizient der unteren Schicht $k = 0{,}2$. Der Erdradius wird zu 6370 km angenommen.

Zunächst berechnen wir zur Orientierung die Breite des blinden Streifens nach Gleichung (6). Sie ergibt sich zu 8,28′. Die Grenzstrahlen liegen also bei $h = +4{,}14'$ und bei $h = -4{,}14'$. Da in der Nähe des blinden Streifens die Verzerrung am größten ist, werden wir $h_\odot$ für folgende Wertreihe von h berechnen: $h = \pm 4{,}14'$, $\pm 4{,}2'$, $\pm 5{,}0'$, $\pm 6{,}0'$, $\pm 8{,}0'$, $\pm 10{,}0'$, $\pm 15{,}0'$. Zunächst ergeben sich die konstanten Glieder von η^2 und ζ^2 zu

$$\frac{2s(1-k)}{\sin^2 1'} = 148{,}42$$

und

$$\frac{2\delta}{\sin^2 1'} = 165{,}45.$$

Damit finden wir folgende Werte (r_ζ aus der oben stehenden Refraktionstabelle):

h	± 4,14′	± 4,2′	± 5,0′	± 6,0′	± 8,0′	±10,0′	±15,0′
η	12,9′	12,9′	13,2′	13,6′	14,6′	15,8′	19,3′
ζ	0,0′	0,8′	2,8′	4,4′	6,8′	9,1′	14,4′
r_ζ	34,9′	34,8′	34,3′	34,0′	33,4′	33,0′	31,9′

und hieraus

h	− 15,0′	− 10,0′	− 8,0′	− 6,0′	− 5,0′	− 4,2′	− 4,14′
$h_\odot$	− 60,4′	− 56,1′	−54,7′	−54,1′	−54,2′	−55,8′	−56,1′

h	+ 4,14′	+ 4,2′	+ 5,0′	+ 6,0′	+ 8,0′	+ 10,0′	+ 15,0′
$h_\odot$	−45,9′	−44,8′	−41,7′	−39,1′	−34,7′	− 31,1′	− 22,9′

Mit Hilfe dieser Tabelle läßt sich der Verlauf des Sonnenunterganges sehr einfach graphisch konstruieren, indem wir in zwei Figuren mit Minutenskalen — die eine für $h_\odot$ und die

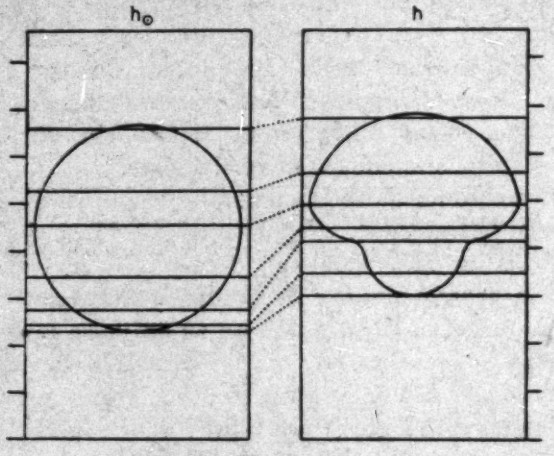
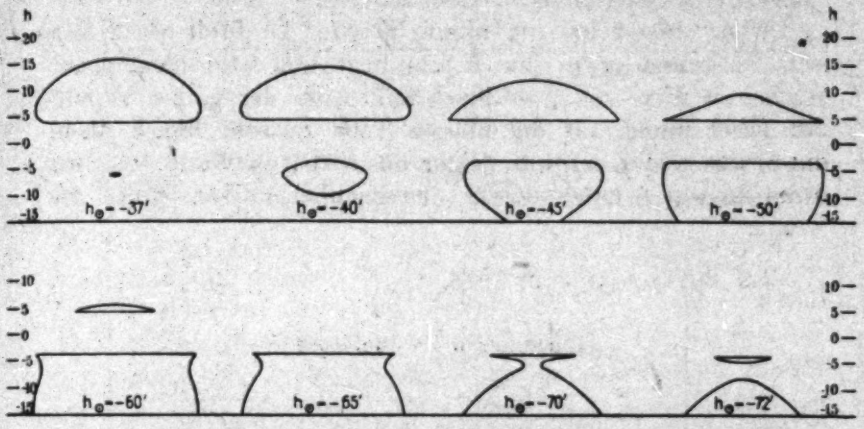


Fig. 8.

andere für h — diejenigen horizontalen Minutenlinien hervorheben, welche den berechneten zusammengehörigen Wertepaaren unserer Zahlentabelle entsprechen. Zeichnet man dann in der Figur für $h_\odot$ die Sonnenscheibe als Kreis vom Radius 16′ in beliebiger Höhe, so lassen sich, wie Fig. 8 schematisch zeigt, alle Schnitte mit den hervorgehobenen Linien unmittelbar mit dem Zirkel in die Figur für h übertragen und die vollständigen Konturen des Zerrbildes dann leicht ergänzen.

In dieser Weise sind die in Fig. 9 dargestellten Zerrbilder für die oben angegebenen Zahlenwerte erhalten. Die Bilder zeigen deutlich die Schrumpfung oberhalb und die Zerrung unterhalb des blinden Streifens. Auch ist die Nachspiegelung besonders auf den letzten beiden Figuren deutlich zu erkennen. Sie äußert sich aber auch schon in der zweiten Figur dadurch,

daß die untere Bildhälfte nicht am Unterrande des blinden Streifens, sondern in derjenigen Höhe zu erscheinen beginnt, welche der unteren Grenze der Nachspiegelung, also der

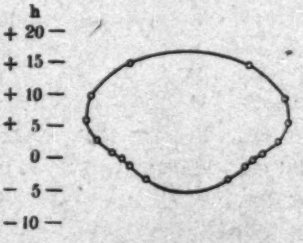


Verlauf des Sonnenunterganges bei einer Inversion um 7° in 50 m Höhe über dem Beobachter, wenn $k = 0{,}2$ ist. $h_\odot$ gilt für den Sonnenmittelpunkt.

Fig. 9.

Grenze zwischen umgekehrtem und aufrechtem Bilde entspricht. Die Nachspiegelung reicht in unserem Falle etwa von $h = -4',14$ bis $h = -6'$.

Es sei nur kurz erwähnt, daß auch solche Inversionen, welche keine terrestrischen Luftspiegelungen erzeugen können, doch noch eine Verzerrung der Sonnenscheibe ergeben. Der blinde Streifen fehlt dann allerdings; aber es tritt am horizontalen Strahle eine Unstetigkeit im Verlaufe der Refraktion auf, und zwar wieder in dem Sinne, daß oberhalb Schrumpfung, unterhalb Zerrung herrscht, beide mit dem Maximum am horizontalen Strahle selbst. Fig. 10 gibt das Konstruktionsergebnis für ein Zahlenbeispiel; sie ist mit denselben Zahlen wie das frühere Beispiel berechnet, nur mit $\delta = 0{,}000006$ statt 0,000007. Nach unserer früheren Tabelle



Verzerrung der Sonnenscheibe für eine Inversion von 6,0° in 50 m Höhe über dem Beobachter bei $k = 0{,}2$. Wahre Höhe des Sonnenmittelpunktes $-35'$.

Fig. 10.

wäre bei den gegebenen übrigen Bedingungen eine Inversion von 6,3° ($\delta = 0{,}0000063$) nötig, um Luftspiegelung zu geben, daher muß hier der blinde Streifen fehlen. Auch die Nachspiegelung ist hier bereits verschwunden.

Wenn umgekehrt der blinde Streifen so breit wird, daß sein Unterrand unter der Kimm liegt und also nicht mehr gesehen werden kann, so beschränkt sich der ganze Verlauf der Erscheinung auf die oberen Teile unserer Fig. 8, d. h. die Sonne geht hier hinter einer unsichtbaren Wand, nämlich dem blinden Streifen, unter, in erheblicher Höhe über der Kimm.

Im Felde, im Juni 1918.

(Eingegangen 18. Juni 1918.)

4. *Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität; von G. Borelius.*

1. Die meisten Untersuchungen, die auf dem Grunde der Riecke-Drude-Lorentzschen Elektronentheorie stehen, machen für die Berechnung der thermoelektrischen Größen die vereinfachende Annahme, daß die atomaren Kraftfelder der Metalle starr und mit der Temperatur unveränderlich sind. Als Ursachen für die thermoelektrischen Effekte werden dann die Variationen der mittleren Energie der Elektronen, insofern sie von den Bewegungen der Elektronen selbst herrühren, und die Variationen der Zahl der freien Elektronen angegeben. Zwar ist besonders von Bohr[1]) allgemein darauf hingewiesen worden, daß auch die Variationen der Kraftfelder einen Einfluß auf die thermoelektrischen Größen haben müssen. Dieser Einfluß scheint jedoch nie näher berechnet zu sein. Wir wollen nun im folgenden die Ansicht zu begründen versuchen, daß die erstgenannten Einflüsse der Elektronenbewegungen im starren Kraftfelde wahrscheinlich nur einen kleinen, vermutlich einen verschwindenden Anteil zu den gemessenen Effekten liefern können, und daß diese Effekte wenigstens größtenteils die Veränderungen der atomaren Kraftfelder auf Grund der thermischen Ausdehnung und der Wärmebewegungen der Atome zuzuschreiben sind. Die Untersuchung wird uns dabei zu Ausdrücken führen, die an der Erfahrung geprüft werden können.

Es ist vorteilhaft, unsere Ausführungen an den Thomsoneffekt anzuknüpfen, und erst später die übrigen Effekte behandeln. Den Thomsoneffekt wollen wir positiv rechnen, wenn der Strom, von wärmeren zu kälteren Teilen eines Metalles fließend, eine Erwärmung hervorbringt.

2. Unter Voraussetzung, daß die Elektronen dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen wie die Atome, daß die

1) N. Bohr, Diss. Kopenhagen 1911.

Kraftfelder der Atome wenig ausgedehnt sind, so daß getrennte Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen auftreten, und daß die Kraftfelder von der Temperatur unabhängig sind, leitet Lorentz[1]) für den Thomsoneffekt den Ausdruck

$$(1)\qquad \begin{cases} \sigma = \dfrac{kT}{\varepsilon}\dfrac{d\log n}{dT} - \dfrac{3}{2}\dfrac{k}{\varepsilon} \\ \quad = 86\left(T\dfrac{d\log n}{dT} - \dfrac{3}{2}\right)\dfrac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}} \end{cases}$$

ab, wo k die Boltzmannsche Konstante, ε die Elementarladung, n die Zahl der freien Elektronen pro Kubikzentimeter und T die absolute Temperatur ist. Dieser Ausdruck dürfte kaum mit der Erfahrung in Einklang gebracht werden können. Das konstante Glied ist viel größer als die bei den guten Leitern beobachteten Effekte. Der extrem hohe Wert für Konstantan ist z. B. nur -25 der benutzten Einheiten. Um den erhaltenen Ausdruck mit der beobachteten Kleinheit von σ in Übereinstimmung zu bringen, wäre man, wie J. J. Thomson[2]) bemerkt hat, gezwungen, eine bestimmte, überall gleiche Temperaturabhängigkeit von n anzunehmen und in der Formel von Lorentz n proportional $T^{3/2}$ zu setzen, wofür sonst kein Grund vorliegt.

Übrigens hat diese Theorie gar keine Möglichkeit, die Differenzen der Thomsoneffekte in den verschiedenen Richtungen, z. B. des Wismutkristalles, zu erklären, während jedoch diese Differenzen von derselben Größenordnung wie die Effekte selbst sind. Und weiter versagt die Theorie, wie der Verfasser[3]) neulich bemerkt hat, für die Erklärung der bei den Mischkristallegierungen auftretenden Gesetzmäßigkeiten.

Diese Mißerfolge können nun nicht durch das bloße Heranziehen neuer Glieder zu (1), die von der Veränderlichkeit der Kraftfelder herrühren, gehoben werden. Es scheint zuerst notwendig, die schon vorhandenen Glieder ganz oder größtenteils aus der Rechnung zu schaffen, was wohl nur durch modifizieren der Grundannahme über die gleiche Verteilung der Energie auf den Elektronen und den Atomen ge-

1) H. A. Lorentz, Proc. Akad. Amsterdam 7. p. 451. 1905.
2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie. p. 77. 1908.
3) G. Borelius, Ann. d. Phys. 53. p. 615. 1917.

schehen kann. Derselben Forderung begegnen wir, wie bekannt, auch in der Theorie der spezifischen Wärme, wo keine oder jedenfalls nur wenig Energie für die Elektronen übrig bleibt.

Es sind verschiedene Wege[1]) vorgeschlagen worden, um diesen Schwierigkeiten zu entgehen. Am tiefsten greift wohl die Annahme von Wien, daß die Elektronen durch einen Dissoziationsprozeß mit einer von der Temperatur unabhängigen Geschwindigkeit von den Atomen ausgeschleudert werden, in die bisherigen Vorstellungen hinein. Vielleicht ist es doch nicht notwendig, so weit zu gehen. Es scheint sehr möglich zu sein, daß die Quantentheorie auch ohnedem die ungleichmäßige Energieverteilung zwischen Atome und Elektronen erklären kann. Wenn auch die Vorstellungen auf diesem Gebiete noch nicht hinreichend ausgeformt sind, damit wir uns ein vollständiges Bild des Mechanismus machen können, so können wir jedoch an einem Beispiel zeigen, wie die Quantentheorie mit der Hypothese der gleichen Energieverteilung in Widerspruch geraten kann.

Sind, was wohl das Wahrscheinlichste ist, die Kraftfelder der Atome ziemlich ausgedehnt, so daß die abstoßenden Kräfte auf den Elektronen noch verhältnismäßig weit von den Atomen bemerkbar sind, müssen wir die freien Weglängen der Elektronen, die in Übereinstimmung mit der älteren Theorie frei beweglich gedacht werden, von derselben Größenanordnung wie die Atomabstände oder etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm annehmen. Nach der Äquipartitionstheorie finden wir die mittlere Geschwindigkeit v eines Elektrons gemäß der Gleichung

$$m v^2 = 3 k T$$

bei gewöhnlicher Temperatur, oder ca. 300° absolut, zu ca. 10^7 cm/sec. Das Elektron würde somit $10^7 : 2 \cdot 10^{-8} = 0{,}5 \cdot 10^{15}$ mal in der Sekunde seine Richtung ändern und führt eine zwar nicht reine Schwingung von der mittleren Schwingungszahl $\nu = 0{,}25 \cdot 10^{15}$ aus. Die charakteristische Temperatur dieser Schwingung würde

$$\beta\nu = 4{,}9 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}25 \cdot 10^{15} = 12500°$$

1) J. J. Thomson, l. c. p. 84; Phil. Mag. 30. p. 192. 1915; J. Stark, Jahrb. d. Rad. 9. p. 188. 1912; W. Wien, Berl. Ber. 1913. p. 184; F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29. p. 126. 1915 u. a.

sein, und eine solche Schwingung würde bei 300° außerordentlich unwahrscheinlich sein.

Diese Betrachtungsweise bewährt sich vielleicht auch für den Fall, daß die mittleren freien Weglängen größer sind als die Atomabstände. Man muß sich nämlich vorstellen, daß die Elektronen, wenn sie die Atomstraßen entlang fliegen, mit der eben berechneten Periode von den Atomkräften zurückgehalten oder beschleunigt werden.

Es ist somit durchaus wahrscheinlich, daß der Beitrag der Elektronenbewegungen zur Thomsonwärme viel kleiner ist als der durch (') gegebene Ausdruck. Sehr möglich ist, daß dieser Beitrag sogar die Fehlergrenze der heutigen Messungen nicht erreicht. Dies wäre der Fall, wenn die Zunahme der mittleren Energie der Elektronen kleiner als ca. 0,001 der mittleren Energie der Atome ist.

3. Wir gehen dann zu einer Berechnung der Anteile der Thomsonwärme über, die von den Änderungen der Kraftfelder herrühren. Zuerst haben wir uns dann über das allgemeine Aussehen der Kraftfelder zu orientieren. Wir machen wie die ältere Theorie die vereinfachende Annahme, daß die Kräfte der Elektronen aufeinander gegen die Kräfte zwischen Atomen und Elektronen zu versäumen sind.

Die einfachste Form der Potentialfunktion $\varphi(x)$ der positiven Atomionen, die wir uns denken können, dürfte durch die Kurve der Fig. 1a gegeben sein. $\varphi(x)$ wird einfach als die Arbeit definiert, die ausgeführt werden muß, um ein Elektron aus dem Abstande x in unendliche Ferne zu führen. Mit der Kurve übereinstimmend ist, daß das Elektron in großer Entfernung angezogen wird, im Abstande a eine Gleichgewichtslage findet und in unmittelbarer Nähe des Atomes stark abgestoßen wird.

Die gegenseitigen Lagen der Atome denken wir uns nun durch Kräfte elektrischer Natur und Gravitationskräfte bestimmt, worauf wir nicht näher eingehen können. Der Atomabstand sei $2l$. Ist nun a viel kleiner als l (Fig. 1b), erscheint das Elektron an dem Atom recht fest gebunden, wir haben ein Dielektrikum vor uns. Ist dagegen l kleiner als a (Fig. 1c), so werden die freien Elektronen von den Atomen überall abgestoßen und haben ihre Gleichgewichtslagen mitten zwischen den Atomen in den Punkten, wo die $\Sigma\varphi$-Kurven ihre Maxima

haben. Wir bekommen so ein einfaches Raumgitter aus Atomen und Elektronen und nehmen an, daß dieses Bild den Verhältnissen in einem Metalle entspricht. (Zu den Vor-

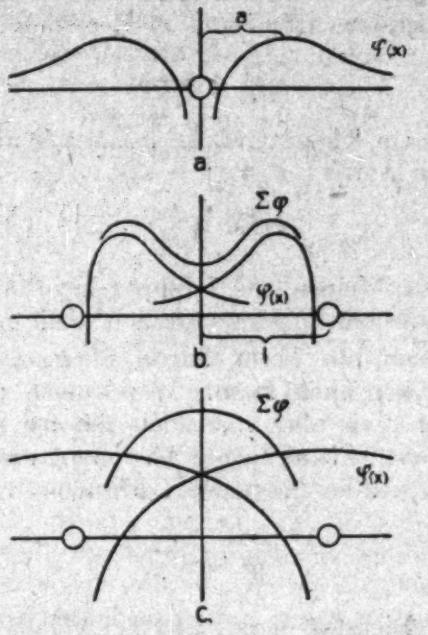


Fig. 1.

stellungen der gewöhnlichen Theorie würde man hiervon dadurch hinüberkommen, daß man das Maximum der $\Sigma\,\varphi$-Kurve sehr breit und bis in die unmittelbare Nähe des Atoms erstreckt annähme.)

Im folgenden wollen wir der Einfachheit halber die Werte der ersten und zweiten Ableitung von $\varphi\,(x)$ nach x im Abstande l mit φ' bzw. φ'' bezeichnen.

Der Einfluß der Temperaturerhöhung macht sich durch die thermische Ausdehnung und die Vergrößerung der Schwingungsamplitude der Atome bemerkbar. Die beiden Erscheinungen sind wohl miteinander innig verbunden, werden jedoch mit Vorteil jeder für sich behandelt.

4. Wir knüpfen an eine eindimensionale Betrachtung an und denken uns eine Reihe von positiven Atomionen und Elektronen abwechselnd und in gleichem Abstande voneinander.

Eine Temperatursteigerung um einen Grad vergrößert den halben Atomabstand l um αl, wenn α der Längenausdehnungskoeffizient ist. Damit folgt eine Vergrößerung der potentiellen Energie eines jeden Elektrons, die, wenn wir nur die Wirkung der beiden nächsten Atome mit in Rechnung nehmen, gleich

$$\frac{d u_1}{d T} = 2 \varphi' \alpha l$$

ist. Dies gibt zur Thomsonwärme σ den mit unserem Zeichenregel positiven Anteil

$$\sigma_1 = \frac{2 \varphi' \alpha l}{\varepsilon} .$$

Da die Variationen von l immer klein sind, können wir φ' nahe konstant annehmen und finden somit σ_1 proportional α.

Wir können uns leicht davon überzeugen, daß σ_1 die nötige Größe erreichen kann. Wir kennen zwar die Kraft φ' nicht, können sie aber vorteilhaft mit der nach dem Coulombschen Gesetze berechneten Abstoßung zweier Elektronenladungen, die sich im Abstande l befinden, vergleichen. Wir setzen

$$\varphi' = z \frac{\varepsilon^2}{l^2} ,$$

wo z ein Vergleichsfaktor ist, und bekommen

$$\sigma_1 = z \frac{2 \varepsilon \alpha}{l} .$$

Nehmen wir die Werte $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh., $\alpha = 10^{-5}$ und $l = 10^{-8}$ cm an, so ergibt sich

$$\sigma_1 = z \cdot 10^{-6} \frac{\text{Erg}}{\text{E.S.E.}} = z \cdot 300 \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}} .$$

σ_1 wird von der Größe der Thomsonwärme des Konstantans schon für z gleich ca. 0,1.

5. Um den Einfluß der Atomschwingungen approximativ zu berechnen, betrachten wir kleine Verlagerungen der Atome von ihren Gleichgewichtslagen um den mittleren Betrag $\pm \delta$. Die mittlere Änderung der potentiellen Energie eines Elektrons wird dann

$$\Delta u_2 = - 2 \left[\frac{\varphi(l + \delta) + \varphi(l - \delta)}{2} - \varphi(l) \right] ,$$

oder entwickelt nach δ und mit der zweiten Derivate abgebrochen

$$\Delta u_2 = -2\varphi''\,\delta^2 .$$

Die Thomsonwärme bekommt hierdurch den Anteil

$$\sigma_2 = \frac{1}{s}\frac{\Delta u_2}{\Delta T} = -\frac{2\varphi''}{s}\frac{d\,\delta^2}{dT} .$$

Da δ^2 proportional der atomaren Energie ist, wird somit σ_2 angenähert proportional der Atomwärme ansteigen.

Auch hier wollen wir uns davon überzeugen, daß wir wirklich einen beträchtlichen Anteil zur Thomsonwärme erhalten können. Denken wir uns, daß die Atome unter Einwirkung einer Direktionskraft von der Größe $2\psi''$ schwingen (entsprechend der Kraft $2\varphi''$ bei den Elektronen) und daß jeder Oszillator bei höheren Temperaturen die mittlere Energie $3kT$ hat, so gilt

$$\delta^2 = \frac{3kT}{2\psi''}$$

und somit

$$\sigma_2 = \frac{3k}{2s}\cdot\frac{\varphi''}{\psi''} = 130\,\frac{\varphi''}{\psi''}\,\frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}} .$$

Da die Elektronen leichter beweglich sind als die Atome, ist es zwar zu erwarten, daß φ'' kleiner als ψ'' sein soll. Schon für $\varphi'' = 0{,}2\,\psi''$ erhalten wir aber einen hinreichend großen Wert von σ_2, um die Thomsonwärme des Konstantans zu erklären.

6. Wir können nach dem Gesagten den Thomsonkoeffizienten σ in der Form

$$\sigma = D\,a - E\,c + F \tag{2}$$

schreiben, wo a der Längenausdehnungskoeffizient, c die spezifische Wärme ist, und wo D und E positiv und nahe konstant sein dürften. Für die Funktion F, die von den unter 2. besprochenen Einflüssen der Elektronenbewegungen herrührt, kennen wir sogar nicht die Größenordnung. Da sie vermutlich sehr klein ist, scheint es zunächst zweckmäßig, den Ausdruck (2) ohne F mit der Erfahrung zu vergleichen. Sowohl a wie c steigen, wie bekannt, im Temperaturgebiete unterhalb der charakteristischen Temperatur $\Theta = \beta\nu$ ($\beta = h/k = 4{,}9\,.\,10^{-11}$, ν charakteristische Frequenz aus spezifischer Wärme berechnet) sehr schnell an und nähern sich konstanten

Endwerten. Es ist daher vorteilhaft, neue Konstanten A und B einzuführen und unsere Theorie an der Gleichung

$$\sigma = A\frac{\alpha}{\alpha_\infty} - B\frac{c}{c_\infty} \tag{3}$$

mit der Erfahrung zu vergleichen, wobei zwar die Konstanten α_∞ und c_∞ einer näheren Definition bedürfen. Für die Prüfung eignet sich besonders auch die Temperaturabhängigkeit der Thomsonwärme

$$\frac{d\sigma}{dT} = A\frac{1}{\alpha_\infty}\cdot\frac{d\alpha}{dT} - B\frac{1}{c_\infty}\frac{dc}{dT}. \tag{4}$$

Direkte Messungen der Thomsonwärme haben wir zurzeit im allgemeinen nur bei Temperaturen größer als Θ. Für das interessante Gebiet unterhalb Θ sind wir leider darauf angewiesen, Differenzen der Thomsonkoeffizienten zweier Metalle zu betrachten, die wir nach der Thomsonschen Gleichung

$$\sigma_1 - \sigma_2 = T\frac{de_{12}}{dT} \tag{5}$$

aus der leichter zugänglichen Thermokraft pro Grad e_{12} ableiten. Es ist daraus klar, daß wir zurzeit nur eine qualitative Prüfung der Theorie durchführen können.

Nach einem Satze von Grüneisen soll α angenähert proportional c anwachsen. Wäre diese Proportionalität vollständig, so würde σ gemäß (4) dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen wie die spezifische Wärme und ganz auf der positiven oder ganz auf der negativen Seite liegen, je nachdem $A >$ oder $< B$ ist. Nun ist jedoch die Proportionalität von α und c, wie sowohl die experimentellen Prüfungen[1]) als die Betrachtungen Grüneisens[2]) an die Hand geben, nur eine grobe Näherung. Die beobachteten Abweichungen sind in der Tat groß genug, um das allgemeine Aussehen der σ-Kurve beträchtlich komplizierter zu machen, besonders wenn A und B einigermaßen gleich groß sind. (Wenn die eine der Konstanten A oder B die andere ganz überwiegt, nähern wir uns natürlich Kurven der einfacheren c- oder α-Typen.)

Im Gebiete $T > \Theta$ steigen c/c_∞ und α/α_∞ verhältnismäßig langsam. Sind die Zunahmen dieser Größen, wie die

1) Besonders die von S. Valentiner u. J. Wallot, Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 757. 1914.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 257. 1912.

Größe selbst, ungefähr gleich groß, so müssen wir nach (3) und (4) gleiche Zeichen von σ und $d\sigma/dT$ erwarten, positiv oder negativ, je nachdem $A >$ oder $< B$ ist. Erfahrungsgemäß scheint jedoch die relative Zunahme von a diejenige von c zu überwiegen, wonach bei $d\sigma/dT$ eine Bevorzugung des positiven Zeichens zu erwarten ist. In Wirklichkeit ist nach Messungen von Lecher[1]), Cermak[2]) und Berg[3]) sowohl σ als $d\sigma/dT$ positiv bei Pb, Zn, Cd, Cu und Ag, negativ bei Sn, Al und Pt. Doch sind die positiven Temperaturkoeffizienten relativ größer als die negativen. (Es ist zu bemerken, daß die Messungen Lechers an Fe, das scheinbar eine Ausnahme bildet, wegen des großen Θ dieses Metalles nicht in das Gebiet $T > \Theta$ hineinragen.)

Die wenigen Metalle, deren Ausdehnung im Gebiete $0{,}5\,\Theta < T < \Theta$ ausführlich untersucht worden sind, zeigen ein deutlich größeres Anwachsen von a/a_∞ als von c/c_∞. Demgemäß müssen wir hier einen Gang der Kurve mit steigender Temperatur nach der positiven Seite hin erwarten.

Im darauffolgenden Gebiete $0{,}1\,\Theta < T < 0{,}5\,\Theta$ steigt c/c_∞ sehr steil, nämlich von 0,076 auf 0,83 nach der Formel von Debye. Es ist daher zu erwarten, daß hier die Änderung dieser Größe überwiegen soll, um so mehr, als a/a_∞ schon oberhalb ca. $0{,}5\,\Theta$ beträchtlich abgenommen hat. Zwischen $0{,}1\,\Theta$ und $0{,}5\,\Theta$ können wir also einen Gang nach der negativen Seite hin erwarten.

Über das gegenseitige Verhalten der betrachteten Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen, d. h. für $T < 0{,}1\,\Theta$, können wir zurzeit gar nichts aussagen. In dem absoluten Nullpunkt muß σ verschwinden.

Zusammenfassend können wir für die σ-Kurve voraussagen, daß sie zwischen ca. $0{,}1\,\Theta$ und Θ durch eine Wellenlinie charakterisiert sein soll, die zuerst nach der negativen, sodann nach der positiven Seite abweicht. Diese Voraussagen finden eine sehr gute Bestätigung durch die Erfahrung. Durch graphisches Differenzieren der Thermokraftkurven, die G. Wietzel[4]) nach Messungen gegen Pb bis zu 14° abs.

1) E. Lecher, Ann. d. Phys. **19**. p. 853. 1906.
2) P. Cermak, Ann. d. Phys. **33**. p. 1195. 1910.
3) O. Berg, Ann. d. Phys. **32**. p. 477. 1910.
4) G. Wietzel, Ann. d. Phys. **43**. p. 618. 1914.

aufgezeichnet hat, finden wir in den gemäß (5) berechneten $(\sigma_m - \sigma_{Pb})$-Kurven bei allen untersuchten reinen Metallen, oder Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Al, Fe, Co, Ni und Pt. Zwischen ca. 0,1 und 0,5 Θ den vorausgesagten charakteristischen Gang der Thomsonwärme nach der negativen Seite hin wieder. Aus den darauffolgenden Anstieg der Kurve im Gebiete

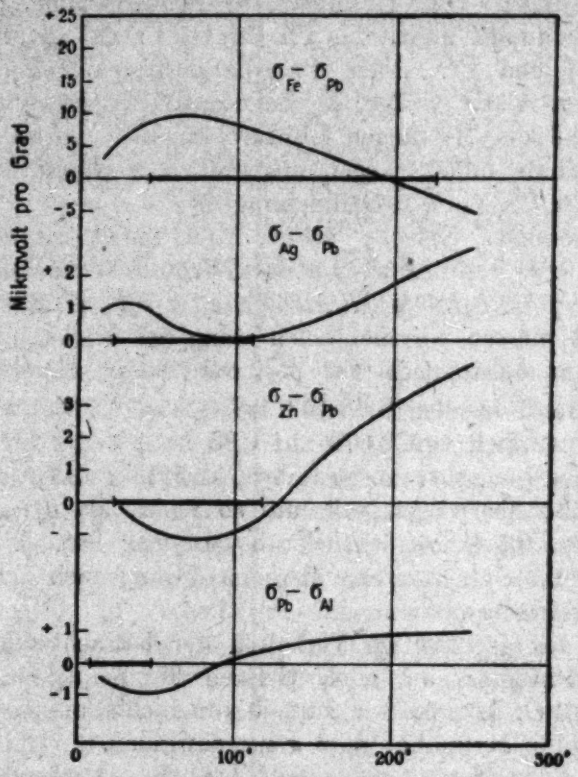


Fig. 2.

zwischen 0,5 Θ und Θ tritt überall hervor, wo die Messungen in dieses Gebiet hineinragen. Eine besondere Kleinheit von σ sowie die tiefe Lage von Θ ($= 95°$) beim Pb dürfte zu diesem Erfolge mitgewirkt haben. Der für das Pb charakteristische Gang der $(\sigma_{Pb} - \sigma_m)$-Kurven tritt nur bei Al und Pt deutlich und von anderen Einflüssen getrennt hervor.

In der Fig. 2 werden einige Beispiele der Kurven wiedergegeben. Das Temperaturgebiet 0,1—0,5 Θ ist an der Abszissenachse markiert worden. Für Fe wissen wir nach Mes-

sungen von Lecher[1]), daß die Kurve bei etwas höheren Temperaturen wieder steigen wird.

7. Sind die thermoelektrischen Erscheinungen, wie wir in der Gleichung (3) vorausgesetzt haben, in überwiegendem Maße durch die Veränderlichkeit der atomaren Kraftfelder bestimmt, so ist es deutlich, daß die thermoelektrischen Prozesse rein reversibel sind und keinen wesentlichen Zusammenhang mit der Wärmeleitung haben. Damit ist, wie besonders Boltzmann[2]) ausgeführt hat, die Bedingung für eine thermodynamische Ableitung der Thomsonschen thermoelektrischen Gleichungen erfüllt. Thermokraft e_{12} und Peltierwärme Π_{12} zweier Metalle ergeben sich dann aus ihren Thomsonkoeffizienten gemäß den Gleichungen

$$\text{(6)} \qquad \begin{cases} \dfrac{de_{12}}{dT} = \dfrac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}, \\ \Pi_{12} = T e_{12}. \end{cases}$$

Eine sehr angenäherte Erfüllung dieser Gleichungen kann heute als experimentelle Tatsache betrachtet werden.[3])

Unsere Voraussetzungen erlauben auch die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems, aus dem das Verschwinden von e_{12}, Π_{12} und σ im absoluten Nullpunkte gefolgert werden kann. Das Nullwerden der Thermokraft ist in der Tat von Kamerlingh Onnes und Holst[4]) für das Beispiel Au-Ag konstatiert worden.

Theoretisch und für die Aufsuchung von Gesetzmäßigkeiten in bezug auf das periodische System sind besonders die thermoelektrischen Funktionen von Interesse, die (im Gegensatze zu Thermokraft und Peltierwärme) einem einzigen Metalle gehören. Wir können σ als die spezifische Wärme der beweglichen Elektrizität im Metalle auffassen und bilden analog die molekulare Energie der beweglichen Elektrizität

$$\text{(7)} \qquad U = \int_0^T \sigma \, dT + U_0,$$

1) E. Lecher, l. c.

2) L. Boltzmann, Wiener Ber. 46. p. 1258. 1888.

3) Der Verfasser wird etwa gleichzeitig mit dieser Schrift eine neue Prüfung veröffentlichen.

4) Vgl. W. H. Keesom, Physik. Zeitschr. 14. p. 674. 1913.

wo U_0 durch die mittlere potentielle Energie der Elektronen

$$\frac{\Sigma \varphi}{e}$$

im absoluten Nullpunkte bestimmt ist; weiter die Entropie der beweglichen Elektrizität

$$e = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT, \tag{8}$$

aus deren Differenzen für zwei Metalle die Thermokraft hervorgeht; die latente Wärme der beweglichen Elektrizität

$$\Pi = T \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT, \tag{9}$$

die die Peltierwärme bestimmt, und die freie Energie

$$F = \int_0^T \sigma dT - T \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT - U_0. \tag{10}$$

Alle diese Größen können bis auf U_0 einfach durch Thermokraftmessungen bestimmt werden, sobald wir nur für ein einziges Vergleichsmetall die Thomsonwärme bis zu so tiefen Temperaturen zu messen vermögen, daß mit Sicherheit auf Null extrapoliert werden kann.

8. Thermokraft und Peltierwärme werden, wie wir aus den Gleichungen (6) oder (8) und (9) im Vergleich mit den Kurven der Thomsonwärme (Fig. 2) verstehen können, im allgemeinen recht komplizierte Temperaturfunktionen. Daß trotzdem bei einer gegebenen Temperatur gewisse Legierungsreihen sehr charakteristische, teilweise geradlinige Konzentrationskurven[1]) zeigen, scheint damit zusammenzuhängen, daß die charakteristischen Temperaturen dieser Legierungen sehr hoch sind, so daß wir uns bei gewöhnlicher Temperatur noch auf den tiefsten Ästen der Wellenlinien der Thomsoneffekte (vgl. Fig. 2) befinden, und somit besonders einfache Verhältnisse erwarten können. Übrigens gibt die vorliegende

1) G. Borelius, l. c. Ausführliches wird hierüber in einer bald erscheinenden Festschrift zur 250. Jahrfeier der Universität zu Lund berichtet werden.

Hypothese gute Hoffnung, die Thermoelektrizität der Legierungen in ihren Einzelheiten aufklären zu können, worauf jedoch hier noch nicht eingegangen werden kann.

Die Verschiedenheit der thermoelektrischen Effekte in den verschiedenen Richtungen eines Kristalles können wir wohl am leichtesten so erklären, daß mit dem Strome in den verschiedenen Richtungen Elektronen bewegt werden, die verschiedene Stellungen im Raumgitter einnehmen. Diese Erklärungsweise ist mit unseren Voraussetzungen im guten Einklange, wenn wir noch bemerken, daß der große Einfluß der Stromrichtung besonders bei den ziemlich schlechten Leitern, wie z. B. das Wismut, beobachtet worden ist.

Zum Schlusse müssen wir auch bemerken, daß die Haltbarkeit unserer Hypothese natürlich damit aufs engste zusammenhängt, ob die Erscheinungen der Elektrizitäts- und Wärmeleitung von denselben Grundvorstellungen aus als befriedigend erklärt werden können. Diese Frage muß jedoch vorläufig offen gelassen werden.

Lund, im Mai 1918.

(Eingegangen 29. Mai 1918.)

5. *Über die Ionenwanderung in den flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat;* von O. Lehmann.

Bei den zähflüssigen Kristallen der regulären Modifikation des Jodsilbers beobachtete ich merkwürdige Formänderungen und Verschiebungen beim Durchleiten eines elektrischen Stromes, welche Folge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Jodionen in den Kristallen und in der umgebenden Schmelze oder Lösung zu sein schienen.[1]) Diese Deutung lag nahe, da E. Warburg gefunden hatte, daß in natriumhaltigen Quarzkristallen nur die Natriumionen wandern. Eine andere Erklärung jener auffälligen Vorgänge ist bis jetzt nicht bekannt geworden.

Nachdem inzwischen schleimig-flüssige Kristalle, insbesondere bei Ammoniumoleathydrat, aufgefunden und hinsichtlich ihrer Struktur eingehend untersucht worden sind[2]), drängte sich die Frage auf, ob auch bei diesen solche oder ähnliche Formänderungen und Bewegungen durch Ionenwanderung hervorgebracht werden könnten. Versuche, die ich neuerdings in dieser Richtung ausgeführt habe, bestätigen die Vermutung, wenn auch die Erscheinungen durchaus andere sind als bei Jodsilber.

Zu diesen Versuchen benutzte ich zur Abstufung der Spannung einen Kurbel-Abzweigrheostaten gleicher Art wie

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **24.** p. 23, 26. 1885; Molekularphysik **1.** p. 826. 1888; Wied. Ann. **38.** p. 396. 1889; Elektrizität und Licht p. 256. 1895; Flüssige Kristalle p. 173, 360. 1904; J. Frick, Physik. Technik. 7. Aufl. 2 (1) p. 283. 1907; O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle p. 164ff. 1911.

2) Derselbe, Molekularphysik **1.** p. 522. Figg. 279 u. 180. 1888; Wied. Ann. **56.** p. 771. 1895; Zeitschr. f. physik. Chem. **18.** p. 91. 1895; Sitzungsber. Heidelb. Akad. Nr. 13. 1913; Ann. d. Phys. **48.** p. 725. 1915; Die Lehre von den flüssigen Kristallen. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1918. p. 275 ff. u. 473 ff.

bei den früheren Versuchen[1]), welcher ermöglicht, den Anschlußklemmen einer elektrischen Lichtleitung von 110 Volt 36 verschiedene Spannungen, von Null bis 110 Volt steigend, zu entnehmen und den Strom durch Umlegen eines Kommutators umzukehren. Derselbe nimmt nur wenig Raum ein und ist in der Handhabung sehr bequem (Fig. 1, *a* Kommutator, *b* Sicherung). Leicht biegsame Leitungsschnüre führen den Strom zu den auf einer (in der Mitte zum Zwecke des Lichtdurchganges durchbrochenen) Ebonitplatte (in federnden Klemmen verschiebbar) befestigten Platinelektroden (Fig. 2).

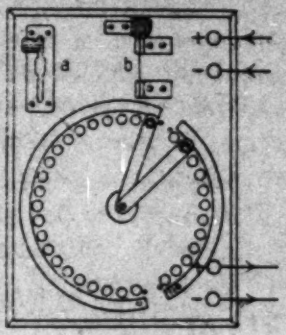


Fig. 1.

Letztere liegen dem Objektträger (Format 6 × 9 cm) dicht auf und sind an den Enden dünn geschlagen. Der Abstand der Spitzen beträgt 30 mm.

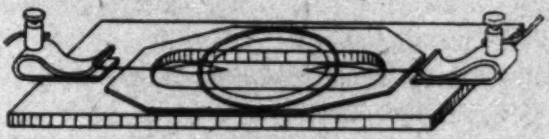


Fig. 2.

Im einfachsten Falle wird etwas sirupartiges, flüssigkristallinisches Ammoniumoleathydrat in eine enge, dünne Kapillare (lichte Weite 0,06 mm) eingesaugt, ein 6 mm langes Stück derselben abgebrochen, mitten auf den Objektträger gelegt und mit einem flachen (Savonette-) Uhrglas (Durchmesser 47 mm) die konvexe Seite nach unten bedeckt, wobei als Unterlagen für das Uhrglas zwei längere Stücke derselben Kapillare dienen, die in einigem Abstande zu beiden Seiten der das Präparat enthaltenden Kapillare parallel aufgelegt werden (Fig. 3). Sodann läßt man mittels eines Tropfglases Salmiakgeist (mit Ammoniak

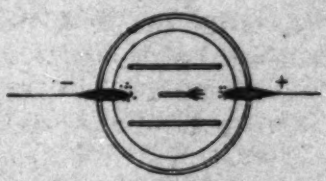


Fig. 3.

1) Nach meinen Vorschlägen hergestellt von E. Feldhausen, Mechaniker des Physik. Instituts der Techn. Hochschule in Aachen.

gesättigtes Wasser) unter das Uhrglas fließen, so daß die Spitzen der Elektroden ca. 3—4 mm in dasselbe eintauchen. Wird der Strom nicht geschlossen, so sieht man, wie schon früher beschrieben[1]), aus den Enden der Kapillare langsam „Myelinformen" herauswachsen, indem das Ammoniumoleathydrat mit dem Wasser des Salmiakgeistes sich zu dem myelinförmigen, wasserreicheren Hydrat verbindet. Die Grenze der beiden Hydrate erscheint körnig.

Schließt man nun den Strom, so tritt sofort an dem der positiven Elektrode zugewendeten Ende der Kapillare Beschleunigung, am anderen Ende Verzögerung des Wachstums der Myelinformen ein, falls die Spannung nur ca. 4 Volt beträgt, und steigert man dieselbe auf 110 Volt, so tritt geradezu

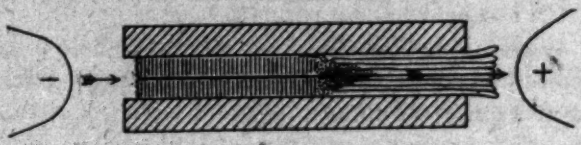


Fig. 4.

ein Flüssigkeitsstrom aus dem erstgenannten Ende der Kapillare aus mit fein-fadenförmigen Myelinformen (Fig. 4), die aber alsbald abreißen und sich auflösen, während an dem der Kathode zugewendeten Ende die Bildung der Myelinformen ganz zum Stillstande kommt und nur eine schwache Strömung gegen die Röhre hin zu beobachten ist. In kurzer Zeit ist dann die körnige, nach außen schlank kegelförmig zugespitzte Grenze der beiden Hydrate durch die ganze Röhre hindurch gegen die Kathode hin fortgewandert, also alles wasserärmere Hydrat aufgezehrt und auch alles wasserreichere mit der Strömung ausgetrieben, so daß die Kapillare leer erscheint. Die Strömung der Flüssigkeit kehrt sich nun um und wird nur bei Umkehr des Stromes wieder die frühere.

Hat *Anschmiegung* des wasserärmeren Ammoniumoleats an die Rohrwandung stattgefunden, welche besonders leicht eintritt, wenn das Präparat etwas Alkohol enthält und durch Erwärmung und folgende Abkühlung Ausscheidung der flüssigen Kristalle in der Röhre bewirkt wird, so treten zwischen ge-

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 19. p. 98. Fig. 73. 1918.

kreuzten Nicols in früher beschriebener Weise[1]), der radialen Lage der optischen Achsen entsprechend, der Achse parallele *farbige Interferenzstreifen* auf, von welchen namentlich das Blau II. Ordnung besondere Breite besitzt (Fig. 5, dichte Schraffierung links). Verschiebt sich die Grenze der beiden Hydrate beim Durchleiten des Stromes nach der Mitte zu, so nimmt die Breite des Blau II. Ordnung immer mehr ab; zunächst erscheint noch das Rot I. Ordnung (weniger dichte Schraffierung), auch dieses zieht sich zusammen, so daß schließlich nur das Gelb und Grau I. Ordnung übrigbleiben (Fig. 5,

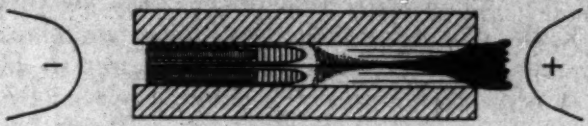


Fig. 5.

am Rande rechts, in der Mitte schwarz). Da die Doppelbrechung des wasserreicheren Hydrats geringer ist als die des wasserärmeren, könnte man hieraus scheinbar auf allmählichen Übergang, also Bildung von Mischkristallen beider

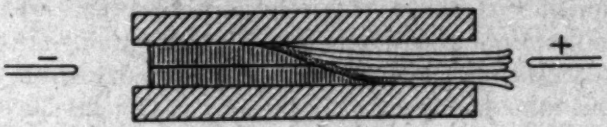


Fig. 6.

Hydrate schließen; indes ist die wahre Ursache wohl die, daß beim Eindringen des Wassers die Grenze der beiden Modifikationen nicht vertikal bleibt, sondern, wie Fig. 6 andeutet, schief wird, das wasserärmere Oleat also keilförmig ausläuft, weshalb der allmählich sich vermindernden Dicke entsprechend, die Ordnung der Interferenzfarben sich erniedrigen muß. Bei geringer Spannung entsteht keine solche keilförmige Schicht, sondern es wächst aus der Röhre ein Bündel zylindrischer Myelinformen heraus, die bei gleichbleibender Dicke eine beträchtliche Länge erreichen können und schließlich von der Flüssigkeitsströmung abgerissen und mitgeführt werden.

1) O. Lehmann, Sitzungsber. Heidelb. Akad. Nr. 22. p. 17. 1911; Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 301. Figg. 45 u. 46. 1918.

Offenbar beruht die Erscheinung auf Elektrolyse des Ammoniumoleathydrats, dessen Enden sich als Sekundärelektroden verhalten. Sieht man ab von dem Vorhandensein des Ammoniaks und faßt den Vorgang außerhalb der Kapillare einfach als Elektrolyse des Wassers auf, so würde sich demgemäß an dem der Anode zugewendeten Ende der Säule von flüssig-kristallinischem Ammoniumoleathydrat Wasserstoff ausscheiden, am anderen Sauerstoff. Diese Ionen treffen zusammen mit den aus dem Ammoniumoleathydrat herauswandernden Ionen, nämlich die Wasserstoffionen mit Ölsäureionen, die der Anode zustreben, mit welchen sie Ölsäure bilden, die sofort mit dem reichlich in Lösung vorhandenen Ammoniak neues Ammoniumoleathydrat bildet und so das rasche Wachstum der Myelinformen bedingt; die Sauerstoffionen andererseits begegnen den Ammoniumionen, mit welchen sie Ammoniak und Wasser bilden, also Salmiakgeist, so daß an diesem Ende der Röhre keine Änderung eintritt, soweit sie nicht durch die geringe entgegengesetzte Verschiebung der Ölsäureionen bedingt ist, welche die Zurückziehung der Myelinformen und deren Verdickung zur Folge hat.

Bequemer gestaltet sich die Beobachtung, wenn man die Kapillarröhre und die beiden Unterlagen des Deckglases ganz wegläßt, eine kleine, etwa stecknadelkopfgroße Menge des Ammoniumoleathydrats direkt auf den Objektträger bringt, das Deckglas auflegt, es so anpreßt, daß sich das Ammoniumoleathydrat zu einer kreisförmigen Scheibe ausbreitet, und nun Salmiakgeist herumfließen läßt. Beim Durchgang des Stromes sieht man sofort auf der der Anode zugewendeten Seite der Kreisscheibe lange zylindrische Myelinformen hervorquellen, welche etwa die Richtung der Strom- oder Kraftlinien annehmen (Fig. 7). Auf der entgegengesetzten Seite werden die etwa bereits gebildeten Myelinformen zurückgedrängt und zu sehr dicken Myelingebilden verdichtet. Bei starker Erhöhung der Spannung reißen einzelne Teile der Myelinformen ab und bewegen sich mit der Flüssigkeit der Anode zu, ohne aber diese zu erreichen, da sie sich vorher unter Bildung körniger oder schwammiger Flocken, die wahr-

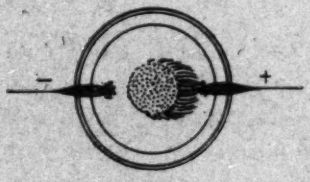


Fig. 7.

scheinlich aus saurem Ammoniumoleathydrat bestehen, auflösen.

Die Erscheinungen werden hierbei dadurch kompliziert, daß sich auch die bekannten konvektiven Strömungen[1]) einstellen, besonders bei höheren Spannungen, so wie die als elektrische Diffusion, Sedimentation und Kataphorese bezeichneten Vorgänge.[2]) Ganz wie an den angegebenen Orten beschrieben, kann man dicht nebeneinander verlaufende entgegengesetzte Ströme, Wirbel mit vertikaler oder horizontaler Achse und Rotationen suspendierter Massen beobachten, deren genauere Analyse schwierig ist.[3])

Weiter spielt die Hydrolyse, die chemische Veränderung durch weitere Wasseraufnahme an Stellen, wo der Ammoniakgehalt der Lösung vermindert ist, also namentlich in der Nähe der Elektroden, eine Rolle; wohl auch die durch Ammoniakabspaltung bedingte Bildung dünner Überzüge des zähflüssigen sauren Ammoniumoleats, die Entstehung von kolloidalen Lösungen usw., die sich der direkten Beobachtung entziehen. Auf ihr Vorhandensein ist aber zu schließen aus den merkwürdigen Formänderungen, welche die Myelinformen während des Weiterwachsens erleiden.

Die nähere Untersuchung dieser Änderungen hat vor allem eine Lücke in den bisherigen Untersuchungen zutage

---

1) O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 825. 1888; Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen p. 57. 1898; Ann. d. Phys. 6. p. 661. 1901; J. Frick, Physik. Technik. 7. Aufl. 2 (1) p. 270. 1907; 2 (2) p. 805. 1909.

2) Derselbe, Wied. Ann. 52. p. 455. 1894; Zeitschr. f. physk. Chem. 14. p. 301. 1894; Elektrochem. Zeitschr. 1894. Heft 4; J. Frick, Physik. Technik. 7. Aufl. 2 (1) p. 273. 1907.

3) Die Rotationen kommen wohl dadurch zustande, daß die suspendierten Körperchen auf der einen Seite die eine, auf der anderen die entgegengesetzte Ionenart adsorbieren, wodurch eine Änderung des Feldes entsteht, welche die Drehung bedingt. Dieselbe bleibt erhalten, weil in der umgekehrten Lage die adsorbierten Ionen durch die neu adsorbierten entgegengesetzten neutralisiert werden, so daß sich der vorhergehende Zustand wieder herstellt. In der zitierten Abhandlung (Zeitschr. physik. Chem. 14. p. 301. 1894) habe ich sie deshalb mit der Rotation von Franklins sich selbst bewegendem Rade (Cuthbertson, Abh. v. d. Elektr. Leipzig 1786. p. 64) verglichen. Vgl. auch G. Quincke, Wied. Ann. 59. p. 481. 1896; 62. p. 12. 1897; L. Boltzmann, Wied. Ann. 60. p. 399. 1896.

gefördert, nämlich die Deutung der *abgeplatteten Myelinformen*. Solche können durch Anschmiegung an das Glas entstehen.[1]) Die Annahme, daß sie *nur* auf solche Art entstehen, hat sich aber als unrichtig erwiesen; ja es dürfte wohl die abgeplattete Form als die eigentliche Grundform der wasserreicheren Kristalle zu betrachten sein.

Man sieht sie häufig ganz von selbst am Ende der zylindrischen Myelinformen auftreten (Fig. 8 *a*, *b*, *c*; letzteres identisch mit *b*, aber um die Längsachse um 90° gedreht). Die

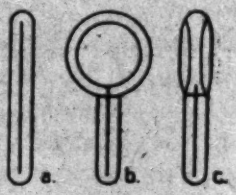


Fig. 8.

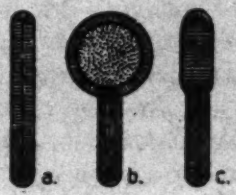


Fig. 9.

Struktur der zylindrischen Gebilde entspricht, wie die Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols lehrt, der Fig. 9 *a*, d. h. die optischen Achsen, angedeutet durch die Schraffierung, sind überall radial gerichtet. Bei den Scheiben Fig. 8 *b* gilt gleiches nur für den Rand; die Fläche erscheint dagegen zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel. Die optischen Achsen müssen deshalb, wie in den Figg. 9 *b* u. *c* dargestellt, zur Fläche senkrecht stehen. An der Einfügungsstelle des zylindrischen Stiels in die Scheibe muß sich eine konische Störung vorfinden, welche die Ursache ist, daß der Stiel nicht von selbst in die Scheibe eingezogen wird wie ein Fortsatz, den man künstlich durch Deformation der Scheibe erzeugt.[2]) Im natürlichen Lichte ist die Grenze zwischen dem homogenen Teile der Scheibe und dem Rande mit radialer Struktur kaum zu sehen, insofern die Scheibe eben oder schwach bikonvex ist.[3]) Der Stiel kann verschiedene Dicke

1) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heildelb. Akad. Nr. 13. Taf. 1, Fig. 3; Taf. 2, Figg. 1 u. 2; Taf. 4. 1913. Ann. d. Phys. 48. p. 763. Figg. 78 u. 79. 1915.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 764. Figg. 80 u. 81. 1915.

3) Vgl. Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. Nr. 13. Taf. 4, Fig. 1; Taf. 5, Fig. 3. 1913.

haben und auch ganz fehlen, so daß die Scheibe vollkommen symmetrisch wird (Fig. 10). Ebenso wie die Zylinderform (Fig. 8 *a*) stellt also auch die Scheibenform eine normale stabile Struktur der wasserreichen flüssigen Kristalle des Ammoniumoleats dar. Nach Deformation sucht die Gestaltungskraft diese Struktur wiederherzustellen, ähnlich wie die Oktaeder- oder Doppelkegelform der flüssigen Kristalle des wasserärmeren Ammoniumoleats.

Fig. 10.

Auf Grund der Beobachtungen über das Zusammenfließen und über das sonstige hydrodynamische Verhalten habe ich geschlossen, daß die Moleküle des wasserärmeren Ammoniumoleats blättchenförmig sein müssen, quer zur Längsrichtung der Kristalle stehen[1]) und sich parallel ihrer Fläche leicht aneinander verschieben; daß ferner hierdurch eine Anisotropie der thermischen Bewegung bedingt ist, derart, daß die Expansivkraft in der Richtung senkrecht zur Fläche der Blättchen vergrößert erscheint, weshalb eben die flüssigen Kristalle nicht Kugelform annehmen, sondern sich in der Richtung der Blättchennormale soweit ausstrecken, bis der dadurch geweckte kapillare Gegendruck den Überschuß der Expansivkraft nach dieser Richtung kompensiert.

Die Entstehung der zylindrischen und scheibenartigen Normalform der wasserreicheren flüssigen Kristalle läßt sich nicht in dieser Weise erklären. Entweder müßte man annehmen, daß diese Blättchenmoleküle sich parallel ihrer Fläche schwerer aneinander verschieben als senkrecht dazu, was unwahrscheinlich ist, oder daß die Form der Moleküle stäbchenförmig sei und diese Stäbchen besonders leicht in ihrer Längsrichtung aneinander gleiten. Die Expansivkraft würde dann am größten senkrecht zu den radial stehenden Stäbchen, also in der Längsrichtung der zylindrischen Myelinformen, sein und der Überschuß durch den kapillaren Gegendruck der halbkugelförmigen Kuppen an den Enden kompensiert werden. Je größer der Überschuß der Expansivkraft nach dieser Richtung, um so kleiner müßte der Radius der halbkugelförmigen Enden, somit auch des Querschnittes der Zylinder,

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 15. p. 620. 1914; Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 289 u. 291. 1918.

d. h. die Dicke der Myelinformen, sein.[1]) Dieser Auffassung würde die Beobachtung entsprechen, daß sich die scheibenförmigen Myelinformen häufig hervortretende Ränder erhalten (Fig. 11 *a*), welche dann scharf gegen die Fläche abgegrenzt erscheinen (Fig. 11 *b*).[2]) Die Form kann dabei mannigfach

Fig. 11.

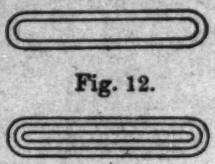


Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

von der normalen Kreisscheibenform abweichen, z. B. stark in die Länge gezogen sein, also einem Bande mit aufgeworfenen Rändern gleichen, welches von einem Hohlzylinder schwer zu unterscheiden ist (Fig. 12). In die Höhlung zwischen den aufgeworfenen Rändern kann eine zweite zylindrische oder bandförmige Myelinform eingelagert sein, in diese selbst wieder eine dritte, so daß geschichtete, ineinandergeschachtelte Gebilde entstehen (Fig. 13). Sehr häufig wölbt sich ferner die Scheibe zur Glocke (Fig. 14) oder zur Hohlkugel (Fig. 15), wobei wieder das Innere von einer oder mehreren ähnlichen Myelinformen oder auch kugeligen ausgefüllt sein kann.

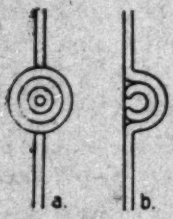


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 22.

Die scheiben- und glockenförmigen Verbreiterungen der zylindrischen Myelinformen erscheinen nicht nur wie bei Fig. 8 *b* u. *c* am Ende, sondern auch an beliebigen Stellen (Fig. 16 *a* u. *b*) und von verschiedener Größe (Fig. 17), häufig in regelmäßiger Folge (Figg. 18 u. 19), auch wohl gegen-

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 14. p. 1133. 1913.

2) Vgl. auch die Photographien Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. Nr. 13. Taf. 2, Fig. 1; Taf. 4, Figg. 2, 3, 4. 1913.

einander abwechselnd um 90° oder 180° verdreht (Figg. 20, 21 u. 22) und in gleichen Abständen (Fig. 23), was natürlich durch die Art ihrer Entstehung bedingt ist, nicht durch einen Gleichgewichtszustand der Struktur.

Beim Wachsen werden die Abstände größer, da sich das Gebilde auf seiner ganzen Länge als Elektrode verhält und neues Ammoniumoleathydrat aufnimmt, ohne daß die Dicke wächst, die eben nach der obigen Darstellungsweise durch die Anisotropie der Expansivkraft bestimmt ist. Die scheiben- und glockenförmigen Verdickungsstellen entsprechen der gleichen Anisotropie und sind wohl dadurch bedingt, daß die Ausdehnung in der Längsrichtung durch ein Hindernis erschwert wird oder daß durch irgend welche mechanische Ursachen Zusammenstauchung bedingt wird.

Änderung der Anisotropie der Expansivkraft ist möglich durch Änderung der Beschaffenheit der Moleküle, z. B. durch Aufnahme fremder Moleküle, etwa solcher von saurem Ammoniumoleat, wie sie bei abnehmendem Ammoniakgehalt der Lösung sich bilden. Es kommt deshalb vor, daß plötzlich aus einer Myelinform eine solche von geringerer Dicke hervorgeht (Fig. 24), aus dieser eine solche von noch geringerer Dicke, so daß also teleskopartige Gebilde wie Fig. 25 entstehen, wobei anscheinend an den Ansatzstellen konische Störungen auftreten, welche der Struktur Bestand verleihen. Es kommt aber auch vor, daß sich die Dicke stetig ändert und die Myelinform gleichmäßig sich verjüngend in ein feines Haar ausläuft (Fig. 26).

Bei den mannigfachen durch die elektrische Konvektion bedingten Wirbeln erscheint natürlich, daß solche durch Aufnahme fremder Moleküle (vielleicht auch durch die elektrische Wirkung absorbierter Ionen) bedingten Gestaltänderungen *beständig wechseln* und das Myelingebilde *Leben zu gewinnen scheint.* Der Anblick der bei Stromschluß hervorwachsenden Myelingebilde (Fig. 7) erinnert in der Tat häufig an das Verhalten von Infusorien, z. B. an das Zusammenschnellen von Vortizellen (unter spiraliger Aufwicklung ihres Stieles). Man kann z. B. Gebilde wie Fig. 8 *b* sich *wiederholt plötzlich verkürzen* und dann wieder *ausstrecken* sehen, wobei allerdings der Stiel gerade bleibt.

Ein besonders häufiger Fall ist der, daß das Ende eines geraden Zylinders sich ohne erkennbare Ursache *umbiegt* (Fig. 27). Die Ursache kann wohl keine andere sein als veränderte Stoffaufnahme auf der konkaven Seite durch eine zufällige Flüssigkeitsströmung, welche weniger konzentrierte Ammoniaklösung aus dem Hofe der Anode dahin führt. Die Krümmung verstärkt sich von selbst, da sie auch den Verlauf der elektrischen Kraftlinien so ändert, daß die konvexe Seite mehr Material aufnimmt. Da die Flüssigkeitsströmung eine zufällige ist, ist natürlich auch die Richtung der Krümmung keine bestimmte; sie kann ebenso wie die Flüssigkeitsströmung beständig sich ändern und, da letztere

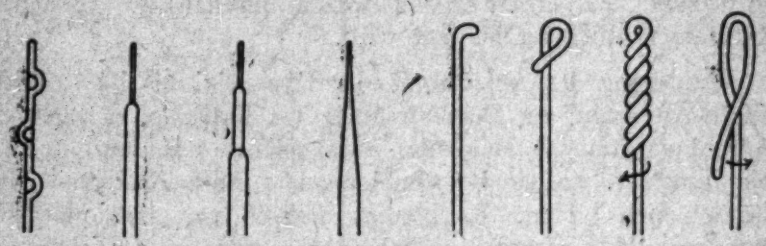


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30.

durch den Widerstand, den sie an dem gebogenen Myelingebilde findet, aus ihrer Bahn abgelenkt wird, kann eine *regelmäßige Drehung* des letzteren die Folge sein, ja es kann sich der gekrümmte Teil um den anderen *herumwickeln* (Figg. 28 u. 29), und bei zufälliger Störung der Strömungsrichtung kann in gleicher Weise wieder *Aufwicklung* (Fig. 30) stattfinden; ein deutlicher Beweis, daß die Rotationsrichtung keine bestimmte ist. Natürlich sind diese Ausführungen nur Versuche, die Verdrillungen zu erklären, die vielleicht bei genauerer Prüfung sich unzutreffend erweisen werden; andere habe ich aber bisher nicht finden können. Zu berücksichtigen ist jedenfalls, daß die Verdrillungen auch ohne Einwirkung des elektrischen Stromes vorkommen.

Statt solcher verdrillter Formen kommen auch *zylindrische Spiralen vor* (Fig. 31) oder ebene, wellenförmige Gebilde, entsprechend Fig. 22. Häufig ist ferner *Gabelung* (Fig. 32) oder mehrfache Verzweigung, wobei wieder einer

der Äste sich um einen anderen Teil herumwickeln kann. Die Zweige können auch gemäß den Figg. 14, 21 u. 22 abgeplattet oder glockenförmig sein. Durch Zusammenhäufung solcher komplizierterer Formen entstehen wirre Knäuel, die sich kaum mehr entwirren lassen (Fig. 33). Unterbricht man den Strom, so zeigen die Myelingebilde ein Bestreben, sich *zusammenzuziehen*, noch mehr bei Umkehr des Stromes. Indes auch bei gleichmäßig andauerndem Strome kann Kontraktion eintreten, und nicht selten beobachtet man, daß von einer Anzahl paralleler annähernd gleicher Myelinformen einzelne sich zusammenziehen, während die dicht daneben befindlichen sich ausdehnen. Auch bei ein und derselben Myelinform kann

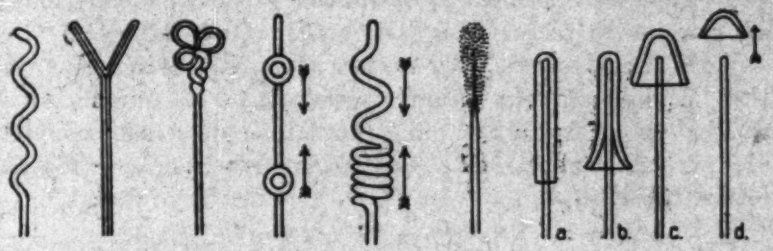


Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37.

an einzelnen Stellen Zusammenziehung, von anderer Ausdehnung eintreten, so daß z. B. getrennte Abplattungen, glockenförmige Auswüchse oder ausgebogene Stellen aufeinander zuwandern und sich schließlich vereinigen können (Fig. 34). Aus gleichem Grunde kann eine weit ausgezogene Spirale sich zu einer dicht gewundenen zusammenziehen (Fig. 35). Diese Vorgänge stehen mit den früher beschriebenen Wanderungen von Störungen längs Myelinformen[1]) augenscheinlich in Beziehung und erklären sich wohl ebenso wie die Verdrillungen; indes ist diese Auffassung aber nur eine Vermutung, die zudem noch wenig befriedigt.

Bei Auflösung der Myelinformen, wie sie bei Annäherung an den positiven Pol eintritt und besonders gut bei den gegenüber dem negativen Pol gebildeten, zusammengedrückten dicken Gebilden zu beobachten ist, wenn man den Strom

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. p. 496. 1918.

umkehrt, entsteht ein körniger Niederschlag (vermutlich von saurem Ammoniumoleat) und der unaufgelöste Teil verjüngt sich stetig zu einer oder mehreren Spitzen (Fig. 36).

Besonders interessant ist das Verhalten *ineinandergeschachtelter* Myelinformen, indem dann zunächst, wie die Figg. 37 *a, b, c* u. *d* andeuten, die äußerste sich erweitert bis zur Glockenform und dann mit der Lösung fortströmt, während der Rest zunächst noch fast unverändert stehen bleibt. Solche ineinandergeschachtelte Formen können auch nur geschlitzte Hülsen sein (entsprechend Fig. 13) oder es kann eine solche Hülse mehrere kleine, kugelige Glocken (Fig. 15) enthalten. Sie verdanken ihre Entstehung Zufälligkeiten bei dem Wachsen der dicht nebeneinander befindlichen Gebilde, die gewöhnlich nicht näher festgestellt werden können.

Als Hauptursache aller besprochenen Erscheinungen wäre also Neubildung von Ammoniumoleathydrat durch Ionenwanderung zu betrachten und Aufnahme desselben zwischen die vorhandenen Moleküle, wie beim Wachsen der Myelinformen überhaupt.

(Eingegangen 22. Juli 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

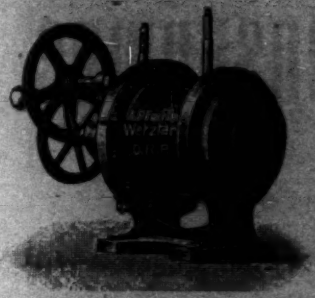
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

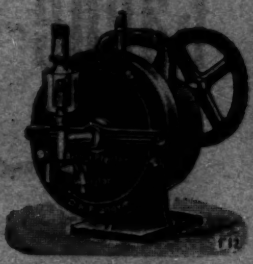
System Pfeiffer, D.R.P.



Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

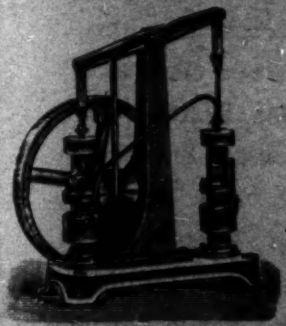
Neukonstruktionen nach Angabe.

System Gaede, D.R.P. angemeldet



Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



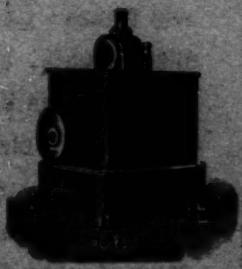
Alle Arten von Luftpumpen;

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

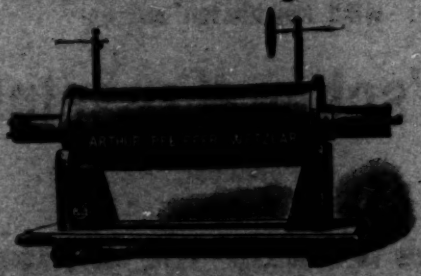
Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. W. Völker. Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und alkalischen Erden unter der Wirkung von Kanalstrahlen 257
2. G. Borelius. Zur Elektronentheorie der metallischen Leitung 278
3. Käthe Brieger. Zum optischen Verhalten des Kristallwassers 287

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 20.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und alkalischen Erden unter der Wirkung von Kanalstrahlen;*

von W. Völker.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Versuchsanordnung. — 3. Metall als Auffänger. — 4. Lithiumchlorid als Auffänger. — 5. Calciumsulfat als Auffänger. — 6. Negativer Auffängerstrom. — 7. Ergebnis.

1. *Einleitung.* Wie bereits durch mehrere Untersuchungen[1]) bekannt ist, geben Metalle unter der Wirkung auffallender Kanalstrahlen negative Elektronen ab. Über die gleichzeitige Abgabe positiver Ladungen durch Metalle ist nichts bekannt. Salze von alkalischen Erden und Alkalien zeigen unter der Wirkung auffallender, schneller Kanalstrahlen im Gasraum unmittelbar vor der getroffenen Oberfläche die Emission der Serienlinien des im Salze enthaltenen Metalles. Wie Stark[2]) dargelegt hat, ist der Träger der Serienlinien das elektrisch freie oder unfreie positive Atomion; so konnte er hieraus und aus jener Erscheinung folgern[3]), daß die genannten Salze unter der Wirkung auftreffender, schneller Kanalstrahlen dann, wenn sie die Emission der Serienlinien des Metalles zeigen, positive Ladungen und zwar positive Atomionen des Metalles in den angrenzenden Gasraum abgeben. Stark und Wendt haben diese Folgerung noch gestützt durch die Beobachtung, daß die Emission der Metallserienlinien vor einem von Kanalstrahlen getroffenen Salz durch ein elektrisches Feld, welches die Metallionen nach dem Salz zurücktreibt, merklich geschwächt werden kann.

1) Handb. d. Radiologie. 4.: W. Wien, Kanalstrahlen, p. 24. 1917.

2) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. 14. p. 139. 1917.

3) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38. p. 669. 1912.

Nun ist Ohlon[1]) auf den guten Gedanken gekommen, die von Stark gefolgerte Abgabe positiver Elektrizität der Metallsalze unter der Wirkung von Kanalstrahlen an der Änderung der durch das getroffene Salz abfließenden elektrischen Strömung bei Eintreten der Emission der Serienlinien nachzuweisen. Er zeigte, daß der abfließende positive Strom beim Einsetzen der Emission der Metallserienlinien trotz wachsenden Kathodenfalles eine Verringerung erfährt, und diese Erscheinung erklärt er mit der Abgabe positiver Elektrizität in den Gasraum von Seiten des getroffenen Salzes beim Einsetzen der Emission der Metallserienlinien.

Diese Beweisführung Ohlons mag freilich dem Kenner der verwickelten Verhältnisse an einem Auffänger für Kanalstrahlen nicht zwingend erscheinen. Es ist nämlich die Stromstärke, welche man in der Leitung zwischen einem Kanalstrahlenauffänger und der geerdeten Kathode beobachtet, eine verwickelte Erscheinung; sie setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Zudem hat Ohlon seine Beobachtungen nicht mit Gleichstrom, sondern mit einem Induktor ausgeführt, auch macht er nur wenige quantitative Angaben; so mißt er nicht die Stärke des die Kanalstrahlen erzeugenden Stromes und auch nicht den Kathodenfall. Ebenso scheint er sich auch nicht mit der Frage nach dem elektrischen Widerstand der Salzschicht, auf welche die Kanalstrahlen auffallen und durch welche ein elektrischer Strom zur Erde fließen soll, beschäftigt zu haben.

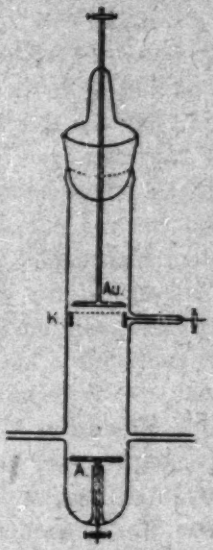
Aus diesem Grunde und in Anbetracht der Bedeutung der Erscheinung ist ihre eingehende Untersuchung erwünscht.

2. *Versuchsanordnung.* Die zu den vorliegenden Untersuchungen benutzte Kanalstrahlenröhre hatte die aus Fig. 1 ersichtliche Form. Der Abstand von Anode zur Kathode betrug 14 cm, der Durchmesser der Röhre 6 cm. Die hintere Kathode war in ihrer ganzen Ausdehnung so dicht wie möglich mit 1 mm weiten Löchern versehen. In 7 mm Abstand hinter der Kathode war der Auffänger für die Kanalstrahlen angebracht; er bestand aus einem Teller aus Eisen; auf dessen Rand war ein mit viel Löchern versehenes Platinblech auf-

1) Sven Em. Ohlon, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 20. p. 9. 1918.

gelegt und darüber das zu untersuchende Salz befestigt. Das Platinblech hatte die Aufgabe, einen guten Halt des Salzes und seine metallische Verbindung mit dem eisernen Teller zu gewährleisten.

Es wurde zur Untersuchung ausgewählt: Lithiumchlorid (LiCl) und Calciumsulfat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Für die Wahl war der Gesichtspunkt maßgebend, eine Salzschicht von nicht zu großem elektrischen Widerstand als Auffänger zu benutzen. Das käufliche Lithiumchlorid ist wasserhaltig; beim Aufschmelzen auf den Teller entweicht ein Teil des Kristallwassers. Ein Teil des Wassers bleibt aber in der Salzschicht zurück und bedingt damit eine ziemlich gute elektrische Leitfähigkeit. Die auf den eisernen Teller bezw. auf das Platinblech aufgeschmolzene Lithiumchloridschicht war durchweg zusammenhängend und eben; ihre Dicke betrug 0,8—1,2 mm. Ihr Widerstand wurde unmittelbar nach dem Aufschmelzen, solange das Salz noch ziemlich heiß war, in folgender Weise bestimmt:



Au = Auffänger
K = Kathode
A = Anode
Fig. 1.

Der Eisenteller wurde wagrecht aufgestellt, so daß die Oberfläche der Salzschicht nach unten gerichtet war, und diese in Berührung mit einer Quecksilberoberfläche gebracht; es wurde also die Salzschicht zwischen Eisenteller und Quecksilberschicht geschaltet, der Widerstand mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke und Wechselstrom bestimmt und zu 30000 Ohm ermittelt. Diese Widerstandsmessung der Salzschicht geschah vor dem Einsetzen in die Kanalstrahlenröhre. Nachdem die Salzschicht längere Zeit der Wirkung der Kanalstrahlen ausgesetzt war, wurde ihr Widerstand erneut in der oben angegebenen Weise bestimmt; er ergab sich nicht größer als vor der Einwirkung der Kanalstrahlen, vielmehr kleiner, was sich wahrscheinlich daraus erklärt, daß das Salz infolge der kurzen Berührung mit der feuchten Luft etwas feucht geworden war. Es darf indes als sicher betrachtet werden, daß

der Widerstand der Lithiumchloridschicht, während sie als Auffänger für Kanalstrahlen diente, nicht kleiner, noch größer, sondern angenähert derselbe war, wie vor dem Einsetzen in die Kanalstrahlenröhre; denn beim Auspumpen der Röhre entwickelte das Lithiumchlorid nicht merklich Wasserdämpfe, veränderte also seine Zusammensetzung nicht, verhielt sich vielmehr hinsichtlich der Schnelligkeit des Auspumpens der Röhre genau so wie eine Metallelektrode.

Anders lag der Fall beim Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Es wurde sogenannter Alabastergips mit reichlich Wasser angemacht und dünnflüssig in einer etwa 1 mm dicken Schicht auf den Teller und das darüber gespannte Platinblech aufgetragen. Nach dem Festwerden des Gipses wurde die Schicht bis auf 0,72 mm Dicke abgeschabt. Die Messung des Widerstandes dieser Gipsschicht vor dem Einsetzen in die Röhre ergab 300 Ohm. Nach dem Einsetzen in die Röhre gab die Gipsschicht sehr viel Wasser ab, so daß das eine 15 cm lange und 1,5 cm weite Röhre ausfüllende, zwischen Kanalstrahlenröhre und Pumpe angebrachte Phosphorpentoxyd in seiner ganzen Ausdehnung sich mit Wasser sättigte. Auch dauerte das Pumpen ungefähr 5 Stunden, bis die Abgabe von Wasserdampf soweit zurückgegangen war, daß mit den Beobachtungen an den Kanalstrahlen begonnen werden konnte. Nach der Behandlung mit den Kanalstrahlen war der Widerstand der Gipsschicht auf ungefähr 1000000 Ohm gestiegen.

Hinsichtlich ihres Widerstandes während des Auffallens der Kanalstrahlen waren also die Lithiumchlorid- und Calciumsulfatschicht voneinander verschieden, während der Widerstand der Lithiumchloridschicht nur 30000 Ohm betrug, stellte sich der Widerstand der Calciumsulfatschicht auf 1000000 Ohm. Dieser Unterschied gab die Möglichkeit, wie später gezeigt werden wird, den Einfluß des Widerstandes der Auffängerschicht auf die Stärke des abfließenden Kanalstrahlenstromes zu untersuchen.

Zum Betrieb der Kanalstrahlenröhre wurde Gleichstrom aus einer Dynamomaschine, deren Spannung im Bereich von 300—3500 Volt sich leicht regulieren ließ, verwendet. Zur Messung der Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden diente ein Braunsches Elektrometer. Da bei den Beobach-

tungen die negative Glimmschicht bis zur Anode reichte, so durfte die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden dem Kathodenfall gleichgesetzt werden.

Bei den Beobachtungen war die Kathode geerdet, zwischen Kathode und Auffängerelektrode war ein empfindliches Zeiger-Spulenamperemeter (1 Skalenteil = $1 \cdot 10^{-7}$ Amp.) mit einem Nebenschluß eingeschaltet.

Zur Füllung der Kanalstrahlenröhre diente Sauerstoff und Wasserstoff; der erstere wurde aus Kaliumpermanganat durch elektrische Heizung entwickelt, der Wasserstoff strömte durch eine Kapillare aus einem Vorratsgefäß nach dem von Stark[1]) angegebenen Verfahren in die Kanalstrahlenröhre nach. Während der Beobachtungen wurde dauernd das Gas aus der Röhre abgepumpt und gleichzeitig dauernd Gas zugeführt; durch Probieren wurde der Zustrom des Gases so reguliert, daß sich in der Kanalstrahlenröhre ein konstanter Druck während einer Reihe von Beobachtungen hielt. Die Konstanz des Druckes konnte an der Konstanz der Stärke des Glimmstromes und des Kathodenfalles festgestellt werden. Das dauernde Zuströmenlassen und Abpumpen des Gases war notwendig, um die Zusammensetzung des Gasinhalts der Röhre wenigstens einigermaßen zu definieren und wenigstens Sauerstoff oder Wasserstoff im Überschuß über verunreinigende Gase in der Röhre zu haben. Denn infolge der zersetzenden Wirkung der Kanalstrahlen gab das von ihnen getroffene Salz dauernd Gas ab (Chlor, Sauerstoff, Wasserdampf), insbesondere fand ja die Abgabe von Wasserdampf beim Gips in ziemlich reichlichem Maße statt.

3. *Auffänger aus Metall.* An Metallen wurde bis jetzt lediglich eine Ausstrahlung von negativen Elektronen unter der Wirkung auffallender Kanalstrahlen festgestellt. Es mag in Wirklichkeit auch eine Emission positiver Ladungen unter der Wirkung von Kanalstrahlen von seiten eines Metalles statthaben, dann aber muß den Erfahrungen gemäß die Emission negativer Elektronen viel intensiver als die positiver Metallionen sein, so daß letztere durch erstere verdeckt wird. Wenn nun ein Metallsalz mehr positive Ladungen abgibt als

1) J. Stark, M. Goercke u. M. Arndt, Ann. d. Phys. 54. p. 85. 1917.

negative unter der Wirkung auftreffender Kanalstrahlen, so ist ein auffallender Unterschied in dem Verhalten als Auffänger zwischen einem Metall und einer Salzschicht zu erwarten. Gemäß dieser Überlegung stellt sich von selbst die Aufgabe, das Verhalten der zwei Arten von Auffänger für Kanalstrahlen miteinander zu vergleichen.

Wie bereits oben bemerkt, setzt sich der Strom, welcher von einem von Kanalstrahlen getroffenen Auffänger zur Kathode bezw. Erde fließt, aus mehreren verschiedenen Teilen zusammen.

Ein Teil des Auffängerstromes ist die Summe aus der positiven (j_p) und negativen Ladung (j_n), welche von den positiv und negativ geladenen Kanalstrahlenteilchen in der Zeiteinheit dem Auffänger zugeführt wird. Es sei dieser Teil des Auffängerstromes:

$$j_k = j_p - j_n.$$

Ein weiterer Teil des Auffängerstromes ist jedenfalls im Falle eines metallischen Auffängers die Stromstärke negativer Elektronen, welche durch die auffallenden Kanalstrahlen zur Emission in den Gasraum und zum Abfluß zur Kathode durch den Gasraum gebracht werden. Dieser Teil des Auffängerstromes sei mit j_e bezeichnet. Endlich wird ein Leitungsstrom an dem Auffängerstrom beteiligt sein, dann, wenn zwischen dem Auffänger und der Kathode durch den Gasraum hindurch eine Spannungsdifferenz besteht, sei es infolge des Vorhandenseins einer Voltadifferenz zwischen Auffänger und Kathode, sei es infolge einer Aufladung des Auffängers durch die auftreffenden Kanalstrahlen. Für den Fall eines kleinen Widerstandes zwischen Auffänger und Erde fällt die Aufladung weg und es ist lediglich die Wirkung einer Voltadifferenz zu berücksichtigen. Insofern jener Leitungsstrom, wie im Falle eines metallischen Auffängers, bedingt ist durch eine Voltadifferenz, sei er mit j_v bezeichnet, und je nach dem Vorzeichen der Voltadifferenz kann j_v positiv oder negativ sein. Dagegen haben j_e zu j_k immer positives Vorzeichen.

Für den gesamten Auffängerstrom gilt demnach in dem betrachteten Falle:

$$i_a = j_k + j_e \pm j_v.$$

Die aufgezählten verschiedenen Komponenten des Auffängerstromes sind nun bei konstantem Gasdruck veränderlich mit der Stärke i_k des Stromes, welcher die Kanalstrahlen erzeugt, welcher also durch einen unmittelbar vor der Kathode liegenden Querschnitt hindurchfließt. Bei nicht zu großer Änderung von i_k darf man mit Annäherung $j_k = C_k \cdot i_k$ ebenso $j_e = C_e \cdot i_k$ und $j_v = C_v \cdot i_k$ setzen. Gemäß dieser Überlegung ergibt sich folgende Beziehung:

$$i_a = C_k \cdot i_k + C_e \cdot i_k \pm C_v \cdot i_k,$$

und

$$i_a/i_k = C_k + C_e \pm C_v.$$

Gemäß der vorstehenden Formel ist also für einen Metallauffänger das Verhältnis des Auffängerstromes i_a zum Gesamtstrom i_k, der die Kanalstrahlen erzeugt, angenähert unabhängig von den Werten von i_k und somit angenähert unabhängig von den Werten des Kathodenfalles, der ja nach Stark[1]) gemäß der Formel $K = K_0 + a\sqrt{i - b}$ sich ändert.

Die Beobachtungen bestätigten in der Tat diese theoretische Folgerung. Der oben beschriebene Auffänger aus Eisen wurde mit einem Aluminiumblech bedeckt und genau in demselben Abstand wie die zu untersuchenden Salzschichten der Kathode gegenübergestellt. Es wurden, angenähert für dieselben Gasdrucke wie für die Salzauffänger, die Werte des Kathodenfalles des Gesamtstromes und des Auffängerstromes beobachtet. In Tabb.[2]) I—V sind 5 Versuchsreihen für Wasserstoff als Füllgas und in Tabb. VI—VIII sind 3 Versuchsreihen für Sauerstoff als Füllgas wiedergegeben. In der ersten Spalte ist unter i_k die Stärke des Gesamstromes in Amp. angegeben, welcher die Kanalstrahlen erzeugt, in der zweiten unter K der Kathodenfall in Volt, in der dritten unter i_a der Auffängerstrom in Amp. In den Figg. 2 und 3 ist das Verhältnis i_a/i_k als Funktion des Kathodenfalles dargestellt.[3]) Wie man sieht ist für Spannungen größer als etwa 800 Volt in ziemlich weiten

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 1. 1903.

2) Diese und alle folgenden Tabellen stellen Mittelwerte dar, die aus 2—4 Versuchsreihen gewonnen sind.

3) Die römischen Zahlen neben einer jeden Kurve geben hier wie in der Folge die Zugehörigkeit derselben zu den betreffenden einzelnen Tabellen an.

Tabelle I.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}135 \cdot 10^{-3}$	600	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,0888
$0{,}20 \cdot 10^{-3}$	790	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,1100
$0{,}34 \cdot 10^{-3}$	990	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,1235
$0{,}61 \cdot 10^{-3}$	1200	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,1213
$0{,}90 \cdot 10^{-3}$	1375	$11{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,1277

Tabelle II.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	810	$2{,}56 \cdot 10^{-5}$	0,1024
$0{,}66 \cdot 10^{-3}$	1170	$7{,}68 \cdot 10^{-5}$	0,1164
$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	1500	$16{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,1231
$2{,}39 \cdot 10^{-3}$	1860	$27{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,1155

Tabelle III.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}32 \cdot 10^{-3}$	425	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,0594
$0{,}49 \cdot 10^{-3}$	525	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,0633
$0{,}66 \cdot 10^{-3}$	615	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,0652
$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	860	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,0642
$1{,}80 \cdot 10^{-3}$	980	$11{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,0639
$2{,}88 \cdot 10^{-3}$	1155	$17{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,0622

Tabelle IV.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}65 \cdot 10^{-3}$	420	$2{,}45 \cdot 10^{-5}$	0,0377
$0{,}875 \cdot 10^{-3}$	480	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,0457
$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	600	$5{,}85 \cdot 10^{-5}$	0,0437
$2{,}14 \cdot 10^{-3}$	750	$10{,}43 \cdot 10^{-5}$	0,0478
$3{,}53 \cdot 10^{-3}$	935	$17{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,0490
$5{,}36 \cdot 10^{-3}$	1085	$26{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,0488

Tabelle V.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}84 \cdot 10^{-3}$	730	$0{,}406 \cdot 10^{-5}$	0,00482
$1{,}59 \cdot 10^{-3}$	1050	$1{,}210 \cdot 10^{-5}$	0,00762
$2{,}99 \cdot 10^{-3}$	1360	$2{,}35 \cdot 10^{-5}$	0,00786
$5{,}31 \cdot 10^{-3}$	1630	$3{,}87 \cdot 10^{-5}$	0,00710

Tabelle VI.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}135 \cdot 10^{-3}$	810	$0{,}96 \cdot 10^{-5}$	0,0718
$0{,}482 \cdot 10^{-3}$	1175	$4{,}73 \cdot 10^{-5}$	0,0981
$1{,}359 \cdot 10^{-3}$	1480	$12{,}33 \cdot 10^{-5}$	0,0907
$2{,}430 \cdot 10^{-3}$	1680	$18{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,0761
$2{,}934 \cdot 10^{-3}$	1800	$22{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,0770

Tabelle VII.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}157 \cdot 10^{-3}$	445	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,0382
$0{,}29 \cdot 10^{-3}$	520	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,0448
$0{,}47 \cdot 10^{-3}$	620	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,0468
$0{,}78 \cdot 10^{-3}$	790	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	0,0474
$1{,}47 \cdot 10^{-3}$	955	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,0469
$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	1130	$11{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,0453

Tabelle VIII.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}58 \cdot 10^{-3}$	400	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,0260
$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	480	$4{,}75 \cdot 10^{-5}$	0,0339
$2{,}23 \cdot 10^{-3}$	565	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,0354
$3{,}98 \cdot 10^{-3}$	695	$15{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,0377
$6{,}69 \cdot 10^{-3}$	820	$26{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,0390
$10{,}50 \cdot 10^{-3}$	965	$41{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,0390

Bereichen des Kathodenfalles das Verhältnis i_a/i_k angenähert konstant. Daß es für Spannungen kleiner als 600 Volt mit abnehmender Spannung abnimmt, mag sich in folgender Weise erklären.

Es muß in dem Auffängerstrom $i_a = j_k + j_e \pm j_s$ eine Komponente nicht proportional dem Strom i_k sein, sondern ausgehend von 400 Volt Kathodenfall rascher wachsen als i_k bzw. der Kathodenfall K. Es ist dies wahrscheinlich die Stromstärke j_e der emittierten Elektronen. Diese dürfte für 400 Volt sehr klein sein, aber mit wachsendem Kathodenfall erst rasch, später langsamer zunehmen. Daß in der Tat die Stromstärke der Sekundärstrahlen, also j_s infolge der Wirkung auftref-

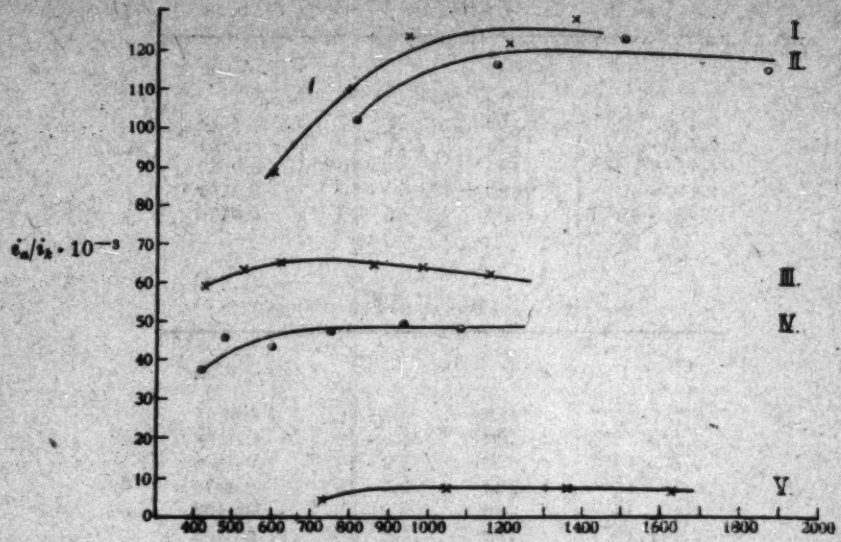


Fig. 2.

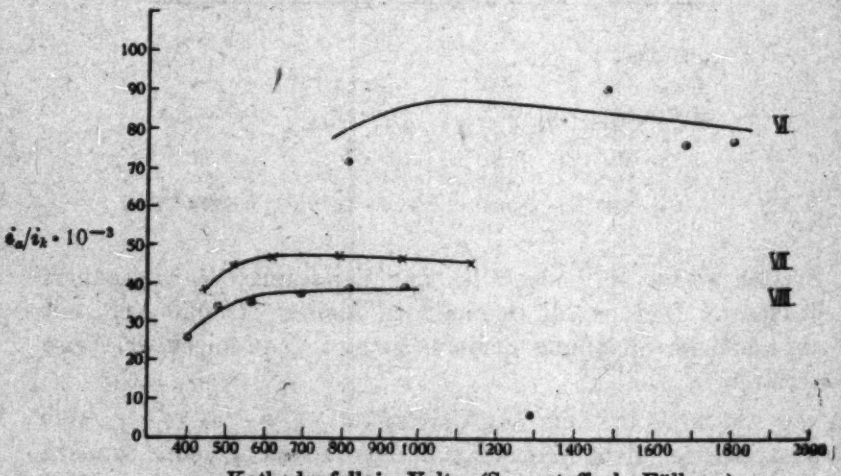


Fig. 3.

fender Kanalstrahlen bei kleinem Kathodenfall kleiner ist als bei größerem, haben die Beobachtungen von Saxén[1]) ergeben.

1) B. Saxén, Ann. d. Phys. 28. p. 319. 1912.

4. *Lithiumchlorid als Auffänger.* In Tabb. IX—XI mit Sauerstoff als Füllgas und in Tabb. XII—XV mit Wasserstoff als

Tabelle IX.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}07 \cdot 10^{-3}$	385	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00570
$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	460	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00500
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	525	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,00310
$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	600	$7{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00280
$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	755	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00150
$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	930	$12{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,00080
$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	1075	$16{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00060

Tabelle X.

i_k'	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	385	$6 \cdot 10^{-7}$	0,00150
$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	460	$7 \cdot 10^{-7}$	0,00120
$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	550	$8 \cdot 10^{-7}$	0,00090
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	615	$9 \cdot 10^{-7}$	0,00060
$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	695	$12 \cdot 10^{-7}$	0,00050
$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	810	$18 \cdot 10^{-7}$	0,00040
$7{,}4 \cdot 10^{-3}$	905	$26 \cdot 10^{-7}$	0,00030
$10{,}3 \cdot 10^{-3}$	985	$37 \cdot 10^{-7}$	0,00030

Tabelle XI.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	350	$11 \cdot 10^{-7}$	0,00078
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	385	$16 \cdot 10^{-7}$	0,00064
$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	415	$22 \cdot 10^{-7}$	0,00059
$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	445	$29 \cdot 10^{-7}$	0,00059
$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	480	$35 \cdot 10^{-7}$	0,00054
$7{,}9 \cdot 10^{-3}$	540	$37 \cdot 10^{-7}$	0,00047
$10{,}5 \cdot 10^{-3}$	555	$49 \cdot 10^{-7}$	0,00046
$15{,}4 \cdot 10^{-3}$	570	$66 \cdot 10^{-7}$	0,00043
$20{,}4 \cdot 10^{-3}$	580	$85 \cdot 10^{-7}$	0,00042

Tabelle XII.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	430	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	0,00215
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	580	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00125
$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	850	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00100
$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	995	$7{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00077
$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	1205	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00061
$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	1400	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00047

Tabelle XIII.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	385	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	0,00157
$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	460	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,00125
$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	540	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00112
$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	610	$10{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,00097
$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	725	$12{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,00086
$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	910	$17{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00074
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	1050	$22{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,00066

Tabelle XIV.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}79 \cdot 10^{-3}$	470	$6 \cdot 10^{-7}$	0,00076
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	480	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,00055
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	565	$8 \cdot 10^{-7}$	0,00053
$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	620	$9{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,00046
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	715	$11{,}6 \cdot 10^{-7}$	0,00046
$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	870	$15{,}4 \cdot 10^{-8}$	0,00043
$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	1010	$19{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,00037
$7{,}3 \cdot 10^{-3}$	1160	$23{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,00032

Tabelle XV.

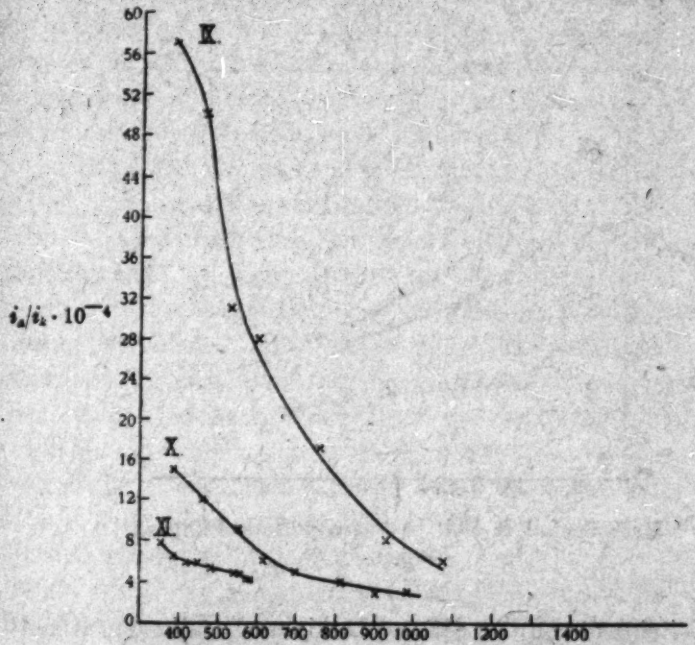
i_k	K	i_a	i_a/i_k
$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	385	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,000280
$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	445	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,000210
$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	495	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,000200
$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	570	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,000167
$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	630	$10{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,000166
$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	815	$13{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,000141
$12{,}1 \cdot 10^{-3}$	875	$16{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,000136
$17{,}4 \cdot 10^{-3}$	970	$20{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,000117

Füllgas sind die Beobachtungen zusammengestellt, die für eine Lithiumchloridschicht als Auffänger für Kanalstrahlen gemacht worden sind. In den Figg. 4 u. 5 ist wiederum das Verhältnis i_a/i_k als Funktion des Kathodenfalles dargestellt.

Den unterschiedlichen Gang des Verhältnisses i_a/i_k mit dem Kathodenfall für Lithiumchlorid einerseits und Aluminium andererseits als Kanalstrahlenauffänger läßt der Vergleich der Figg. 4 u. 5 mit den Figg. 2 u. 3 deutlich in die Augen springen. Es ist das Verhältnis i_a/i_k nicht unabhängig von der Spannung, sondern nimmt für alle Werte des Kathodenfalles mit dessen

Anwachsen ab. Während für Aluminium als Auffänger das Verhältnis i_a/i_k für kleine Werte des Kathodenfalles anwächst, nimmt es im Falle des Lithiumsalzes umgekehrt mit wachsendem Kathodenfall ab, und zwar findet der rascheste Absturz dieses Verhältnisses i_a/i_k in der Gegend von 500 Volt Kathodenfall statt. Für Werte des Kathodenfalles größer als 800 Volt nimmt das Verhältnis i_a/i_k nur mehr langsam ab.

Außerdem ist selbst der größte Wert des Verhältnisses i_a/i_k



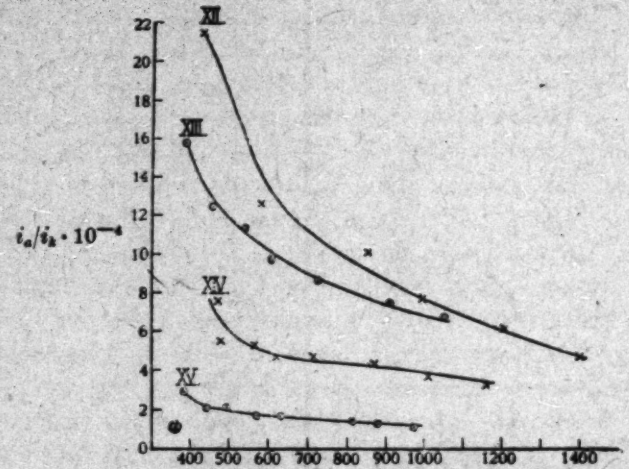
Kathodenfall in Volt. (Sauerstoff als Füllgas.)

Fig. 4.

wie er für einen kleinen Kathodenfall erhalten wird, im Falle des Lithiumsalzes ungefähr 12mal kleiner als im Falle des Aluminiums. Der große Unterschied in dem Wert des Verhältnisses i_a/i_k für Aluminium und Lithiumchlorid als Auffänger ist in folgender Weise zu deuten.

Aus der Abnahme des Verhältnisses i_a/i_k mit wachsendem Kathodenfall, also mit wachsender Stromstärke i_k ist zu folgern, daß zu den bereits besprochenen Komponenten der durch den Auffänger fließenden Stromstärke $i_a = j_k + j_e \pm j_s$ noch eine

neue Komponente hinzutritt, die nicht proportional i_k ist. Sie muß vielmehr rascher, als dieser Proportionalität entspricht, anwachsen und außerdem negatives Vorzeichen haben. Diese Komponente kann im Falle des Lithiumsalzes wohl kaum durch die Aufladung des Salzes unter der Wirkung der Kanalstrahlen verursacht sein, da ja der Widerstand der Salzschicht klein ist. Es liegt vielmehr die Deutung am nächsten, daß diese neue Komponente die positive Ladung darstellt, welche



Kathodenfall in Volt. (Wasserstoff als Füllgas.)
Fig. 5.

in der Zeiteinheit von den auf das Lithiumsalz fallenden Kanalstrahlen aus diesem freigemacht wird und durch das Gas zur Kathode fließt. Die dadurch gegebene Stromstärke j_a hat gegenüber j_k negatives Vorzeichen und setzt infolgedessen in der Summe $i_a = j_k + j_e \pm j_v - j_a$ den Wert der Summe im Vergleich zu ihren Werten für den Fall des Aluminiums beträchtlich herab.

Die Erscheinung, daß das Verhältnis i_a/i_k in der Gegend von 500 Volt Kathodenfall sehr rasch kleiner wird, ist dahin zu deuten, daß für diesen Wert des Kathodenfalles die Emission positiver Ladungen aus Lithiumchlorid durch die Wirkung der auffallenden Kanalstrahlen von einem kleinen auf einen großen Betrag ansteigt, also für eine bestimmte Geschwindigkeit der

Kanalstrahlen einen Schwellenwert besitzt. Daß dieser Schwellenwert 500 Volt nicht noch schärfer in den Kurven hervortritt, hat offenbar seinen Grund darin, daß nicht alle Kanalstrahlen gleiche Geschwindigkeiten haben, sondern daß ein Teil von ihnen erst für größere Werte der Geschwindigkeit (des Kathodenfalles) nach und nach den Schwellenwert für den Beginn der Emission positiver Ladung überschreitet.

Der ungefähre Schwellenwert 500 Volt für das Einsetzen der Emission positiver Ladung von Seiten des Lithiumchlorids unter der Wirkung auffallender Kanalstrahlen stimmt nun überein mit dem von Stark und Wendt[1]) *angegebenen Schwellenwert für das Auftreten der Emission der Serienlinien des Lithiums vor Lithiumchlorid unter der Wirkung von Kanalstrahlen.*

Gemäß den vorstehenden Darlegungen darf es als erwiesen gelten, daß das Lithiumchlorid und vermutlich alle Salze der Alkalien, ebenso wie sie alle unter dem Auftreffen von Kanalstrahlen bei Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes der Geschwindigkeit die Emission der Metallserienlinien zeigen, bei Überschreiten dieses Schwellenwertes positive Ladungen in einer gewissen Menge abgeben. Die Abgabe positiver Ladung ist etwa von der Größenordnung der Summe aus positiver und negativer Ladung aller Kanalstrahlen, welche die Salze treffen. Hierbei bleibt die Frage unbeantwortet, ob die Emission der Metallserienlinien sowohl von den positiven wie von den negativen als auch von den neutralen Kanalstrahlen bewirkt wird. Es ist wahrscheinlich, daß ein Unterschied in den Wirkungen der drei Strahlenarten hinsichtlich der Abgabe positiver Ladung durch das getroffene Salz nicht besteht. Wenn man die Stromstärke für denselben Kathodenfall in den Tabb. IX—XV bzw. in den Figg. 4 u. 5 als ungefähres Maß für den Gasdruck nimmt, so sieht man, daß sowohl das Verhältnis i_a/i_k wie seine Abnahme in der Gegend von 500 Volt Kathodenfall mit wachsender Spannung um so größer ist, je kleiner der Gasdruck ist. Dieser Unterschied in dem Gang und in den Werten des Verhältnisses i_a/i_k erklärt sich ungezwungen daraus, daß bei niedrigem Druck einerseits infolge der verringerten Absorption der Kanalstrahlen j_k und andererseits

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38. p. 678. 1912.

der absolute Betrag von j_a größer wird, weil mehr emittierte positive Ladungen, ohne durch den Gasraum aufgehalten und zur Umkehr nach dem Auffänger gezwungen zu sein, zur Kathode gelangen.

5. *Calciumsulfat als Auffänger.* Wird eine Gipsschicht in der oben angegebenen Weise als Auffänger für Kanalstrahlen benutzt, so ist außer den bis jetzt besprochenen Komponenten der Stromstärke i_a, die durch den Auffänger fließt, noch eine weitere zu erwarten. Es ist ja der Widerstand der Gipsschicht im Vergleich zu demjenigen des Aluminiums und des Lithiumchlorids sehr viel größer. Infolgedessen ist zu erwarten, daß die von den Kanalstrahlen getroffene Oberfläche sich auflädt. Die Ladung der Oberfläche wird dann einem Strom j_l auf der Strecke Kathode—Gas—Auffänger—Erde zur Folge haben, welcher bei positiver Aufladung negativ, bei negativer Aufladung positiv im Vergleich zu j_k ist. Wenn wir also annehmen, daß auch an Calciumsulfat auftreffende, schnelle Kanalstrahlen positive Ladung zur Emission bringen, so tritt zu den bereits besprochenen Komponenten des Auffängerstromes i_a noch die Komponente j_l hinzu. Solange i_a klein ist, ist die Aufladung der Gipsoberfläche positiv, also j_l negativ. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß das Verhältnis i_a/i_k im Falle des Gipses für mäßig schnelle Kanalstrahlen einen noch kleineren Wert hat als im Falle des Lithiumchlorids. Sowie bei wachsender Geschwindigkeit (Kathodenfall) j_a größer wird, verringert sich die Aufladung und damit auch die Stromstärke j_l, so daß das Anwachsen von j_k durch eine Abnahme von j_l zum Teil ausgeglichen wird.

Wie die Tabb. XVI u. XVII und die Kurven in Fig. 6 erkennen lassen, ist erstens das Verhältnis i_a/i_k für Gips ungefähr 20mal kleiner als für Lithiumchlorid, zweitens (Kurve XVII) nimmt dieses Verhältnis zwischen 700 und

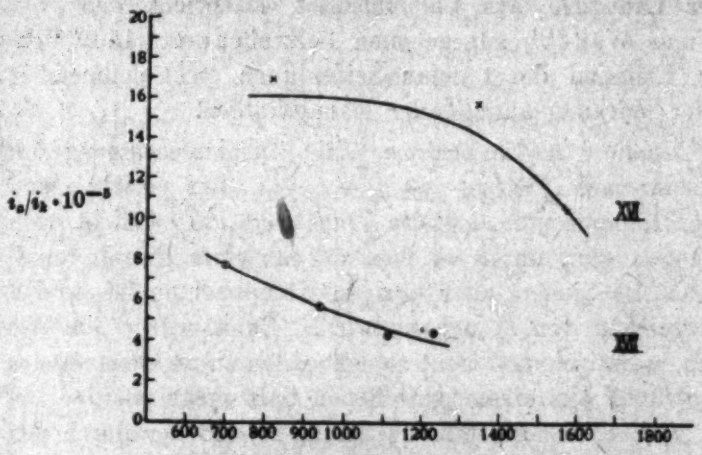
Tabelle XVI.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$0{,}59 \cdot 10^{-3}$	815	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,000169
$1{,}96 \cdot 10^{-3}$	1060	$2{,}64 \cdot 10^{-7}$	0,000135
$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	1340	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$	0,000157
$6{,}30 \cdot 10^{-3}$	1570	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	0,000105

Tabelle XVII.

i_k	K	i_a	i_a/i_k
$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	695	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,000077
$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	935	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	0,000056
$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	1110	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,000043
$11{,}6 \cdot 10^{-3}$	1280	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$	0,000044

1200 Volt Kathodenfall auch mit wachsendem Kathodenfall langsam ab, wohl infolge der Zunahme der Komponente j_1 infolge wachsender positiver Aufladung. Ferner tritt, wie die Kurve XVI in Fig. 6 erkennen läßt, bei Überschreiten des



(XVI. Wasserstoff, XVII. Sauerstoff als Füllgas.)

Fig. 6.

Kathodenfalles von etwa 1500 Volt eine besonders starke Abnahme des Verhältnisses i_a/i_k hervor. Über 1600 Volt hinaus ließ sich leider der Gang des Verhältnisses nicht in einem größeren Bereich des Kathodenfalles verfolgen, weil dann die Gipsschicht infolge ihrer stärkeren Erwärmung durch die auffallenden Kanalstrahlen schneller Wasserdampf abgab, so daß der Gasdruck und mit ihm Stromstärke und Kathodenfall sich schell änderten. Daß indes bei konstantem Druck und bei Wachsen des Kathodenfalls über 1500 Volt hinaus das Verhältnis i_a/i_k rasch abfällt, ist schon daraus zu folgern, daß es, wie im nächsten Abschnitt mitgeteilt wird, beim Über-

gang von 1500 zu 3000 Volt bis auf Null abnimmt und dann sogar negativ wird.

Diese Erscheinung, daß bei Überschreiten von ungefähr 1500 Volt Kathodenfall das Verhältnis i_a/i_k für Calciumsulfat besonders rasch abnimmt, ist wie im Falle des Lithiumchlorids daraus zu erklären, daß bei Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen die Emission positiver Ladungen einsetzt, also im Auffängerstrom die Komponente j_a mit einem beträchtlichen Wert zu den bereits vorhandenen Komponenten hinzutritt. Der ungefähre Schwellenwert von 1500 Volt Kathodenfall für das Einsetzen der Abgabe positiver Ladungen aus Calciumsulfat entspricht dem von Stark und Wendt[1]) angegebenen Schwellenwert (1500 Volt) für die Emission der Calcium-Serienlinien an Calciumsulfat unter der Wirkung auffallender Kanalstrahlen.

6. *Negativer Auffängerstrom.* Die Zusammensetzung des Auffängerstromes $i_a = j_k + j_e \pm j_v - j_a \pm j_l$, aus positiven und negativen Komponenten, legt die Frage nahe, ob es nicht auch Bedingungen gibt, unter welchen der absolute Betrag von j_a größer als die Summe aller übrigen Komponenten ist, so daß das Vorzeichen von i_a negativ wird. Dann würde ein aus positiven, negativen und neutralen Strahlen zusammengesetztes Strahlenbündel aus einem getroffenen Salz mehr positive Ladungen freimachen als ihm zuführen, so daß der durch den Auffänger zur Erde abfließende Strom im Vergleich zu den bisher untersuchten Fällen negatives Vorzeichen annehmen würde.

Es finden sich in der Literatur in der Tat bereits Angaben, welche die obige Frage im positiven Sinn beantworten. So macht Kohlschütter[2]) folgende Bemerkung: „Wurde der Platinträger durch ein empfindlicheres Galvanometer zur Erde abgeleitet, so floß, wenn kein Salz auf ihm war, beim Auftreffen der Kanalstrahlen ein positiver Strom durch ihn ab; war Salz darauf, so verminderte der abfließende Strom sehr bald seine Intensität und kehrte sich um. Ich hatte den Eindruck, daß man es hier mit einem Effekt zu tun hat, der zusammenhängt mit der von Füchtbauer aufgefundenen Sekun-

1) J. Stark und G. Wendt, l. c.
2) V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektroch. 17. p. 397. 1911.

därstrahlung und Reflexion der Kanalstrahlen, doch habe ich ihn noch nicht näher untersucht." Freilich sind die quantitativen und qualitativen Angaben von Kohlschütter für seine Versuchsbedingungen nicht so eingehend, daß man von der Beweiskraft seiner Beobachtungen in dem vorstehenden Sinne überzeugt sein könnte. Ebenso macht Ohlon[1]) ohne nähere Angabe seiner Versuchsbedingungen folgende Bemerkung: „Füllt man dagegen die Schale mit einem Alkalisalz oder mit einem Salz, das ein Metall der alkalischen Erden oder ein schweres Metall enthält, so kann man die Beobachtung machen, daß sich der Strom bei einem bestimmten Potential im Entladungsrohr sprungweise vermindert. Dann und wann kann er bei weiterer Erhöhung des Entladungspotentials sogar negativ werden."

Es ist mir gelungen, einen Fall zu finden, in dem ein Auffänger aus einem Salz unter der Wirkung auffallender Kanalstrahlen einen negativen Strom anzeigte. War nämlich der Gasdruck in meinen Beobachtungen an dem oben beschriebenen Auffänger aus Calciumsulfat so klein, daß eine elektromotorische Kraft von 3500 Volt gerade ausreichte, um den Glimmstrom in der verwendeten Kanalstrahlenröhre herzustellen, so wurde der von dem Gips zur Erde fließende Auffängerstrom, sowie Kanalstrahlen auf den Gipsauffänger fielen und eine intensive Emission der Calciumlinien bewirkten, negativ. So erhielt ich als Mittel aus mehreren Beobachtungen für einen Gesamtstrom i_k von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp. und einem Kathodenfall von etwa 3000 Volt einen Auffängerstrom i_a von $-2{,}3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Bei diesen Beobachtungen bestand das Gas in der Röhre infolge der Entwicklung von Wasserdampf aus dem Gips in der Hauptsache wohl aus Wasserdampf. Der negative Auffängerstrom konnte nur kurze Zeit beobachtet werden. Infolge der Wärmeentwicklung durch die auffallenden Kanalstrahlen bildete sich nämlich rasch weiterer Wasserdampf, so daß der Druck in der Röhre stieg, der Kathodenfall abnahm und die Gesamtstromstärke zunahm. Indes kennto die Erscheinung des negativen Auffängerstromes nach Erniedrigung des Druckes immer wieder unter den angegebenen Bedingungen hergestellt werden. Die vorliegende Beobachtung,

1) Sven Em. Ohlon, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 20. p. 12. 1918.

daß Calciumsulfat unter der Wirkung rascher Kanalstrahlen (3000 Volt) bei niedrigem Gasdruck einen negativen Auffängerstrom liefert, ist nur in folgender Weise zu deuten.

Calciumsulfat gibt unter der Wirkung auffallender, rascher Kanalstrahlen (3000 Volt) in Wasserdampf mehr positive Ladung ab als es von seiten der auffallenden Kanalstrahlen absorbiert. Es ist nicht möglich, das negative Vorzeichen des Auffängerstromes $i_a = j_k + j_e \pm j_v - j_a$ aus einem negativen Wert der Komponente j_v infolge einer etwaigen Voltadifferenz zwischen Gips und Kathode zu deuten; denn dieser Strom j_v ist um so stärker, je stärker die Ionisierung des Gases zwischen Kathode und Auffänger ist, je größer also i_k bzw. j_k und der Gasdruck sind. Nun war aber gerade der Auffängerstrom i_a unter diesen Bedingungen, nämlich bei einem Kathodenfall von 1700 Volt, einem Gesamtstrom von $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp. und einem etwas höherem Gasdruck, als er bei negativem Vorzeichen des Aufängerstromes vorlag, positiv. Es kann also das starke Anwachsen einer negativen Komponente des Auffängerstromes beim Übergang zu 3000 Volt Kathodenfall ($3{,}5 \cdot 10^{-3}$ Milliamp.) und einen etwas kleineren Gasdruck nicht von einem Anwachsen von j_v da es ja in Wirklichkeit abnimmt, sondern nur von dem Anwachsen einer anderen negativen Komponente des Auffängerstromes herrühren. Als solche kommt allein j_a, die Stromstärke infolge der Abgabe positiver Ladung von seiten des Salzes, in Betracht.

7. *Ergebnis. Durch die Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen ist der Beweis geführt, daß ein Alkalisalz (LiCl) und ein Salz der alkalischen Erden ($CaSO_4$) positive Ladungen abgibt, wenn Kanalstrahlen auf dasselbe fallen, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß sie auf der Oberfläche des Salzes die Emission der Metallserienlinien anzuregen vermag.*

Aus dieser Erscheinung allein ist über die Natur der von dem Salz abgegebenen positiven Ladungen noch kein Schluß zu ziehen. Es ist zu diesem Zwecke noch die von Stark[1]) festgestellte Tatsache heranzuziehen, daß die Intensität der Metallserienlinien, welche die Kanalstrahlen unmittelbar vor der Oberfläche des getroffenen Salzes zur Emission bringen,

1) J. Stark, Gemäß mündlicher Mitteilung.

so sehr die Intensität der Spektrallinien von Atomen aus dem negativen Radikal des Salzes überwiegt, daß in spektrographischen Aufnahmen die Metallserienlinien bereits überlichtet erscheinen, wenn die Spektrallinien von Atomen aus den negativen Radikalen (Cl, O, S) noch nicht sichtbar werden. Hieraus ist zu folgern, daß die Träger der von dem Salz abgegebenen positiven Ladungen die abgegebenen Metallatome sind, deren Serienlinien beobachtet werden.

Es ist somit auf einem neuen Wege das wichtige Resultat gewonnen, *daß der Träger der Serienlinien eines Alkaliatoms oder eines Atoms der alkalischen Erden das positive Atomion dieser Elemente ist.*

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Greifswald unter Leitung von Hrn. Prof. Stark im Sommer 1918 ausgeführt.

Hrn. Prof. Stark sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für seine weitgehende Unterstützung.

Greifswald, Physik. Institut d. Univ., 25. Juni 1918.

(Eingegangen 10. Juli 1918.)

2. *Zur Elektronentheorie der metallischen Leitung; von G. Borelius.*

Bezeichnungen:

$\varepsilon = 1{,}59 \cdot 10^{-20}$ EME. = Elementarladung.
$m = 0{,}902 \cdot 10^{-27}$ g = Masse des langsam bewegten Elektrons.
$N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = Avogadrosche Zahl.
$a = \frac{3k}{2} = 2{,}06 \cdot 10^{-16}$ erg/grad = Energiezunahme eines Gasmoleküls pro Grad.
$k = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. = Planckschen Wirkungsquantum.
A = Atomgewicht.
ϱ = spez. Gewicht.
c = spez. Wärme.
T = absolute Temperatur.
$r = \sqrt[3]{\frac{A}{\varrho N}}$ = „Atomradius".
$N = \frac{1}{(2r)^3}$ = Zahl der Atome auf cm³.
ν = Schwingungszahl,
L = mittlere freie Weglänge,
q = Geschwindigkeit der elastischen Wellen.
n = Zahl auf cm³,
l = mittlere freie Weglänge,
v = mittlere Geschwindigkeit,
u = mittlere Energie der Elektronen.
X = elektrisches Leitvermögen.
λ = Wärmeleitvermögen.

1. Der Verfasser hat kürzlich in diesen Annalen die thermoelektrischen Erscheinungen unter der Voraussetzung behandelt, daß die kinetische Energie der beweglichen Elektronen viel kleiner ist als aT, welchen Wert von der Äquipartitionstheorie vorgeschrieben wird. Die Frage wurde dabei offen gelassen, ob die Theorie der elektrischen und thermischen Leitung von denselben Voraussetzungen aus in Übereinstimmung mit der Erfahrung entwickelt werden kann. Wir wollen nun im folgenden versuchen, einen Weg zu diesem Ziele anzugeben.

Die Ungültigkeit der Äquipartitionsannahme wird in der heutigen Theorie der spezifischen Wärme und der Thermoelektrizität außerordentlich wahrscheinlich gemacht. Wegen der Schwierigkeit, das Gesetz von Wiedemann und Franz ohne diese Annahme zu erklären, wird sie jedoch immer noch in der Theorie der metallischen Leitung festgehalten und verteidigt, und in der Tat ist sie hier kaum zu entbehren, wenn man die metallische Wärmeleitung als eine Wirkung der Wärmebewegungen der Elektronen auffaßt. Wir wollen nun im folgenden zeigen, wie diese Schwierigkeit dadurch gehoben werden kann, daß man annimmt, daß die außerordentlich große Wärmeleitfähigkeit der Metalle schon ihrem Atomgitter zukommt und nur in bestimmter Weise durch die Elektronenbewegungen reguliert wird. Dies scheint von vornherein gar nichts Unmögliches an sich zu haben. Die Sonderstellung des metallischen Atomgitters kann vielleicht durch eine aus ihrer Einatomigkeit folgende besondere Einfachheit ihres Baues erklärt werden. Übrigens gibt es auch nichtmetallische Kristalle (z. B. den Diamant), die eine Wärmeleitung von derselben Größenordnung haben wie die Metalle selbst.

2. Wir wollen zuerst die schon vorhandenen Vorschläge, die Elektrizitätsleitung elektronentheoretisch zu erklären, kurz erörtern und einige ihnen entgegenstehende Schwierigkeiten aufweisen.

P. Drude[1]) berechnete für das elektrische Leitvermögen den Ausdruck

$$X = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2 n l}{m v} \tag{1}$$

unter Voraussetzung, daß

$$\frac{m v^2}{2} = \alpha T \tag{2}$$

ist. Eine entschiedene Schwierigkeit dieser Theorie ist, daß die von ihr geforderten Beiträge der Elektronenenergie zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme nicht experimentell wiedergefunden sind. Weiter scheinen uns die freien Weglängen, die sich aus (1) berechnen, unwahrscheinlich groß zu sein. Setzen wir z. B. die Zahl der Elektronen n gleich

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900.

derjenigen der Atome N, so finden wir für Silber bei gewöhnlicher Temperatur l gleich ca. 30 Atomabstände. Wollten wir, um der spezifischen Wärme gerecht zu werden, $n \ll N$ annehmen, so müßte l noch viel größer sein. Die Theorie kann auch nicht ohne spezielle und wenig wahrscheinliche Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von n oder l die charakteristische umgekehrte Proportionalität von X und T erklären, die bei den reinen Metallen beobachtet worden ist.

W. Wien[1]) behält die Gleichung (1) bei, setzt aber statt (2)

$$\frac{m v^2}{2} = h\nu. \tag{3}$$

Die Energie der Elektronen ist somit konstant und gibt, da auch n konstant angenommen wird, keinen Anteil zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme. Die Temperaturabhängigkeit von X ist ausschließlich den Änderungen der mittleren freien Weglänge zuzuschreiben, und die experimentellen Ergebnisse werden, wie Wien gezeigt hat, sehr einleuchtend erklärt. Diese Theorie hat somit gegenüber der früheren große Vorteile. Jedoch treten auch hier die großen freien Weglängen auf, und vor allem ist es nicht gelungen, in dieser Weise die Wärmeleitung zu erklären und das Gesetz von Wiedemann und Franz zu verstehen.

J. J. Thomson[2]) hat schon früher eine Erklärung der Elektrizitätsleitung gegeben, die von der Riecke-Drude-Lorentzschen beträchtlich abweicht. Die Atomionen und Elektronen bilden nach dieser Theorie Dipole mit der Schwingungsenergie aT. Der Abstand der Ladungen im Dipol sei d. Ein elektrisches Feld bringt in erster Hand eine Orientierung dieser Dipole zustande. Da jeder Dipol p mal in der Sekunde ein Elektron in bestimmter Richtung ausschleudert, kommt nach der Orientierung eine gerichtete Elektrizitätsbewegung hervor. Thomson findet

$$X = \frac{4}{9} \frac{s^2 n p r d}{a T}. \tag{4}$$

Es gelingt ihm auch, das Gesetz von Wiedemann und Frnaz dadurch abzuleiten, daß er jedem ausgeschleuderten Elektron

1) W. Wien, Berliner Ber. 1913. p. 184; Vorles. über theor. Phys. 1913. p. 29.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie p. 84. 1908; Phil. Mag. 30. p. 192. 1915.

die kinetische Energie αT zuschreibt, und daß er weiter d nahe gleich $2r$ voraussetzt. Wir gelangen jedoch durch eine Überschlagsberechnung von p zu der bestimmten Auffassung, daß die Theorie in der vorliegenden Form schwer aufrechterhalten werden kann. Es ergibt sich nämlich z. B. für Silber p zu ca. 10^{15}. Da nun die Schwingungszahl der Atome nur ca. $5 \cdot 10^{12}$ ist, würde somit das Atom für jede Schwingung ca. 200mal ein Elektron aussenden, das mit ihm im Temperaturgleichgewicht sein sollte. Wie dies geschehen würde, ist aber schwer zu begreifen.

F. A. Lindemann[1]) hat im nahen Anschluß an Anschauungen, die früher von J. Stark[2]) ausgesprochen waren, das Elektronengitter mit einem festen Körper verglichen, der wegen sehr hoher Eigenschwingungszahl nur wenig Energie besitzen würde. Dieses Gitter würde sich als Ganzes durch das Metall bewegen. Diese Anschauung klärt sicher mehrere der Schwierigkeiten auf, die der gaskinetischen Theorie entgegenstanden, und eignet sich wohl für das Verständnis der bei tiefen Temperaturen auftretenden Überleitung; jedoch ist es noch nicht gelungen, von diesen Voraussetzungen aus das Gesetz von Wiedemann und Franz abzuleiten.

3. Wir legen für die Ableitung eines neuen Ausdruckes für die elektrische Leitfähigkeit dieselben Voraussetzungen zugrunde, die früher vom Verfasser in der Theorie der Thermoelektrizität gemacht worden sind. Die Metallatome seien durch Kräfte elektrischer Art und Gravitationskräfte an ihre Gleichgewichtslagen gebunden oder führen um diese Schwingungen aus. Die Leitungselektronen werden in den kleinen Abständen von den benachbarten Atomen, die im intermolekularen Raume vorkommen können, überall von diesen abgestoßen und finden ihre Gleichgewichtslagen dort, wo die Abstände zu den Atomen am größten sind. Bei höheren Temperaturen (wir beschränken uns zunächst auf diesen Fall) sind sowohl die Atome wie die Elektronen in Schwingungsbewegungen inbegriffen. Jedoch liegt hier kein Grund für eine Äquipartition der Energie vor. Wenn auch der Vorgang des Energieaustausches zwischen Atomen und Elektronen schwer zu überblicken ist, mag doch ein einfaches Beispiel

1) F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29. p. 127. 1915.
2) J. Stark, Jahrb. d. Rad. 9. p. 188. 1912.

die Sache erläutern können. Wir denken uns eine Reihe von abwechselnden Atomen und Elektronen. Die Atome, die sich im Abstande $2r$ voneinander befinden, führen eine longitudinale, stehende Schwingung mit der Wellenlänge $4r$ aus. Die Verhältnisse sind dabei zu jeder Zeit auf beiden Seiten eines Elektrons völlig symmetrisch, und das Elektron wird, solange die Schwingung nur streng geordnet ist, keinen periodischen Kräften ausgesetzt. Jede nicht geordnete Bewegung muß dagegen den Elektronen kinetische Energie erteilen. Wir nehmen nun an, daß die Elektronenenergie u viel kleiner ist als aT. Weiter liegt es nahe, u in Übereinstimmung mit der Energie eines Elektrons im schwarzen Strahlungsfelde[1]) proportional mit der absoluten Temperatur

$$u = C \,.\, T \quad (C \text{ konstant})$$

anzusetzen.

Wir nehmen in Übereinstimmung mit J. J. Thomson an, daß ein elektrisches Feld in erster Hand durch eine Verschiebung der Elektronen eine Polarisation im Metalle hervorbringt. Das Moment dieser Polarisation wird durch die Konkurrenz der richtenden Kraft und der Wärmebewegungen bestimmt. Wir setzen die Zahl der abgespalteten Leitungselektronen n gleich derjenigen der Atome N und können die Kombination von einem Atom und einem Elektron als ein Duplett mit dem Momente εr und der Rotationsenergie $u/3$ betrachten. Wir kommen zu dem Werte $u/3$, wenn wir dem Elektron sechs Freiheitsgrade, drei kinetische und drei potentielle, zuschreiben, von denen für die Rotation nur zwei Bedeutung haben können. (Es ist jedoch fraglich, ob dem Elektron mehr als ein potentieller Freiheitsgrad senkrecht zu den Äquipotentialflächen zuzuschreiben ist.) In Übereinstimmung mit den Berechnungen Langevins[2]) in seiner Theorie des Magnetismus erhalten wir dann durch die Wirkung der Kraft X das Moment J, das sich aus der Gleichung

$$\frac{J}{J_m} = \frac{\varepsilon r X}{u} \tag{6}$$

berechnet, wo J_m das Moment bei vollständiger Polarisation ist.

Ist die von den Atomen ausgeübte Abstoßung auf den

1) Vgl. A. D. Fokker, Diss. Leiden 1913.

2) P. Langevin, Ann. de Chim. Phys. (8) 5. p. 114. 1905.

Elektronen in Abständen kleiner als r beträchtlich, so müssen die Elektronen durch die Schwingungen der Atome in pulsierende Bewegungen in Takt mit diesen Schwingungen gesetzt werden. Das Elektron befindet sich vorzugsweise dort, wo Lücken zwischen den Atomen auftreten, weicht dagegen Plätzen aus, wo die Atome zufällig nahe aneinander liegen. Wenn es auch schwer sein muß, diese Bewegung näher zu bestimmen, dürfte jedoch die Annahme der Wahrheit nahe kommen, daß bei höheren Temperaturen, wo die Schwingungsamplitude beträchtlich ist, mit jeder halben Schwingung eines Atoms ein Elektron um den Betrag $2r$ verschoben wird. Es bewegt sich somit durch die Flächen eines Zentimeterwürfels ein sowie aus die Elektrizitätsmenge

$$i_m = 4\varepsilon n r \nu , \tag{7}$$

wenn wir der Einfachheit halber nur eine einzige Schwingungszahl der Atome voraussetzen.

Durch die Polarisation J kommt eine kleine geordnete Elektrizitätsbewegung zustande, und zwar muß die geordnete Bewegung durch die Einheitsfläche, die Stromstärke i, sich zur größtmöglichen Stromstärke i_m ebenso verhalten, wie das Moment J sich zu dem größtmöglichen Moment J_m verhält. Wir finden somit

$$\frac{i}{4\varepsilon n r \nu} = \frac{\varepsilon r X}{u}$$

woraus

$$i = \frac{4\varepsilon^2 r^2 n \nu X}{u} .$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird also

$$X = \frac{4\varepsilon^2 r^2 n \nu}{u}$$

oder, da

$$n = N = \frac{1}{(2r)^3}$$

angenommen ist,

$$X = \frac{1}{2}\varepsilon^2 \frac{\nu}{r u} . \tag{8}$$

Da in (8) nur u von der Temperatur merklich abhängig ist, wird x gemäß (5) umgekehrt proportional mit T, wie es erfahrungsgemäß für reine Metalle bei hohen Temperaturen

angenähert sein soll. Die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit X von Metall zu Metall ist auch hauptsächlich der Variationen von u zuzuschreiben, weil ν nur weniger veränderlich ist als X.

Wir knüpfen hier auch zwei numerische Überlegungen an. Erstens finden wir die Gültigkeitsgrenzen des Ohmschen Gesetzes aus dem Ausdrucke (7). Es ergibt sich z. B. für Silber ($\nu = 4{,}8.10^{12}$) $i_m = 7.10^8$ EME. Das Ohmsche Gesetz ist somit erfüllt, sobald die Stromdichte klein gegen 7.10^9 amp./cm^2 ist.

Weiter können wir aus (8) die Elektronenenergie u berechnen und uns davon überzeugen, daß die früher in der Elektronentheorie der Thermoelektrizität gemachten Voraussetzungen über die Kleinheit dieser Größe wirklich zutreffen. Wir finden in zwei ausgezeichneten Fällen für das gut leitende Silber und das schlecht leitende Wismut bei gewöhnlicher Temperatur

$$\frac{u}{\alpha T} = \frac{C}{\alpha} = 0{,}0006 \text{ bzw. } 0{,}015.$$

Diese Zahlen sind in der Tat so klein, daß z. B. der aus ihnen berechnete Beitrag (C/ε) zu der Thomsonwärme für Silber kaum meßbar groß, für Wismut jedenfalls klein gegenüber dem beobachteten Effekte sein muß. Wir bleiben also immer noch in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Ausführungen.

Die Erscheinung des überleitenden Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen dürften wir mit unseren Voraussetzungen ähnlich wie Stark[1]) und Lindemann[2]) durch eine widerstandslose Verschiebung des Elektronengitters längs den Äquipotentialflächen des intermolekularen Kraftfeldes erklären können.

4. Gemäß den einleitungsweise schon angegebenen Voraussetzungen nehmen wir an, daß die Wärmeleitung der Metalle durch die elastischen Wellen des Raumgitters der positiven Atomionen ermittelt werden, und daß die Elektronen nur die Rolle haben, die freie Weglänge der Wellenzüge zu beschränken. Für die Wärmeleitfähigkeit eines festen Körpers leitet Debye[3]) den allgemeinen Ausdruck

1) l. c.
2) l. c.
3) P. Debye, Wolfskehlvortrag, Göttingen 1914.

(9) $$\lambda = \frac{1}{4} \varrho c q L$$

ab. L wird aus der Abnahme der Strahlungsintensität K einer in der Richtung s fortschreitenden Welle durch die Gleichung

(10) $$\frac{dK}{K} = \frac{ds}{L}$$

definiert. Wir legen die Gleichung (9) zugrunde und berechnen die darin enthaltenen Größen gemäß unseren Voraussetzungen.

ϱc ist die spezifische Wärme der Volumeneinheit und somit

(11) $$\varrho c = \varepsilon a N ,$$

wenn jedem Atom die doppelte Energie eines Gasmoleküls zugeschrieben wird.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit q können wir in der Schwingungszahl ν und der Wellenlänge ausdrücken. Die halbe Wellenlänge wird in den vorliegenden Theorien[1]) der elastischen Schwingungen im festen Körper angenähert gleich dem Atomabstand $2r$ gesetzt. Wir setzen daher einfach

(12) $$q = 4 \nu r .$$

Die Weglänge L ergibt sich aus der folgenden Betrachtung. Jedesmal wenn eine Welle, die längs einer Atomreihe fortschreitet, von einem Atom zum nächsten übergeht und somit eine halbe Schwingung ausführt, bekommt sie eine Gelegenheit zu Energieaustausch mit einem Elektron. Dabei geht ein bestimmter Bruchteil der Energie der von großen Abständen her fortschreitenden, die Wärmeleitung vermittelnden Strahlung in Elektronenenergie über und wird dadurch zerstreut. Es ist vorauszusehen, daß dieser Bruchteil im Mittel gleich dem Verhältnis der mittleren Elektronenenergie u zu der mittleren Energie eines Atoms $2aT$ sein soll. In (10) können wir somit für $ds = 2r$

$$\frac{dK}{K} = \frac{2r}{L} = \frac{u}{2aT}$$

setzen, woraus

1) Vgl. M. Born u. Th. v. Kármán, Physik. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.

$$L = \frac{4 r \alpha T}{u} \tag{13}$$

hervorgeht.

(11), (12) und (13) in (9) eingesetzt geben unter Berücksichtigung, daß

$$N = \frac{1}{(2r)^3}$$

ist

$$\lambda = \alpha^2 T \frac{\nu}{r u} \cdot \tag{14}$$

Da u nach (5) proportional mit T angenommen ist und die übrigen Größen nahe konstant sind, muß λ angenähert konstant sein, wie es auch die Erfahrung lehrt.

Das Leitverhältnis ergibt sich aus (14) und (9) zu

$$\frac{\lambda}{X} = 2 \left(\frac{\alpha}{s}\right)^2 T \cdot \tag{15}$$

Das Gesetz von Wiedemann und Franz ist damit erfüllt.

Der Zahlenfaktor in (15) ist zwar einige Zehner Prozent größer als der für gute Leiter experimentell gefundene. Eine numerische Übereinstimmung mit der Erfahrung mehr als der Größenordnung nach ist aber aus unseren bewußt oberflächlichen Ausführungen nicht zu erwarten und dürfte nicht ohne eine sehr tiefgehende Untersuchung zu erhalten sein. Qualitativ scheint jedenfalls unsere Grundanschauung besser als irgendeine frühere Hypothese die Erscheinungen der metallischen Leitung sowie der Thermoelektrizität einheitlich und widerspruchfrei zu erklären.

Lund, Juni 1918.

(Eingegangen 28. Juni 1918.)

3. *Zum optischen Verhalten des Kristallwassers; von Käthe Brieger.*

(Auszug aus der Breslauer Dissertation.)[1])

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Untersuchungen über das optische Verhalten des Kristallwassers von Cl. Schaefer und M. Schubert[2]) an.

Das Reflexionsvermögen von Kupfersulfat $CuSO_4 . 5H_2O$, 3 Alaunen $(SO_4)_2 M''' R , 12H_2O$, Nickelsulfat $NiSO_4 . 6H_2O$, und von 3 Doppelsulfaten

$$(SO_4)_2 MgK_2 . 6H_2O,$$
$$(SO_4)_2 ZnK_2 . 6H_2O,$$
$$(SO_4)_2 Zn(NH_4)_2 . 6H_2O$$

war dort in der Umgebung von 3,2 μ gemessen worden. Es wurde ein Reflexionsmaximum gefunden, das auf den Einfluß des Kristallwassers zurückzuführen ist und in folgender Weise von dem des freien Wassers abweicht: Bei Untersuchung des triklinen Kupfersulfats im natürlichen Lichte wurde eine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen festgestellt; bei den isotropen Alaunen tritt eine Verdoppelung des Wassermaximums auf, und zwar ist das eine Maximum nach längeren, das andere nach kürzeren Wellenlängen verschoben; bei dem einachsigen Nickelsulfat ist das Wasser „dichroitisch", bei den zweiachsigen Doppelsulfaten „trichroitisch" geworden.

Es handelte sich nun darum, an der Hand ausgedehnteren Materials die aufgefundenen Ergebnisse nachzuprüfen, zunächst die als „provisorisch" bezeichneten Wellenlängen exakt zu bestimmen und die voraussichtlich vorhandene Abhängigkeit der Verschiebung des Wassermaximums von der chemischen Natur der Substanz zu untersuchen, um so vielleicht

1) Unter dem Titel: Reflexionsmessungen im Ultraroten; ein Beitrag zur Konstitution der Kristallhydrate. Breslau 1918.

2) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Zum optischen Verhalten des Kristallwassers. Ann. d. Phys. 50. p. 339. 1916.

auf physikalischem Wege einen Beitrag zur Konstitution der Kristallhydrate zu liefern.

Man darf wohl annehmen, daß drei Faktoren auf Gestalt, Lage und absoluten Betrag des Reflexionsmaximums bestimmend einwirken: die Kristallform, die chemische Natur des Atoms oder der Atomgruppe, an die das Wasser gebunden ist, und die Anzahl der gebundenen H_2O-Molekeln. Um den Einfluß der Kristallform und der Anzahl der H_2O-Molekeln auszuschließen, mußten also isomorphe Kristallhydrate untersucht werden, die sich nur in bezug auf die chemische Zusammensetzung unterscheiden. Infolgedessen wurde das Reflexionsvermögen von 9 isotropen Kristallhydraten

Ammoniumaluminiumalaun,
Natriumaluminiumalaun,
Kaliumaluminiumalaun,
Rubidiumaluminiumalaun,
Thalliumaluminiumalaun,
Cäsiumaluminiumalaun,
Eisenammoniumalaun,
Chromrubidiumalaun,
Eisenammoniumalaun,

$(SO_4)_2 M''' R . 12H_2O$;

von zwei einachsigen, gleichfalls isomorphen Kristallhexahydraten: Nickelsulfat und Nickelselenat, und von folgenden zweiachsigen Kristallhydraten bestimmt: den rhombischen Heptahydraten Magnesiumsulfat und Zinksulfat, den monoklinen Hexahydraten:

Zinkammoniumsulfat,
Nickelammoniumsulfat,
Nickelkaliumsulfat,
Nickelammoniumselenat,

und den triklinen Pentahydraten: Kupfersulfat und Kupferselenat.

Ferner wurde Thoriumsulfatenneahydrat untersucht, weil das Atomgewicht des Thoriums von dem der Metalle in den oben erwähnten Sulfaten sehr stark abweicht.

Um zu ermitteln, ob sich die kristallwasserhaltigen Carbonate anders verhalten als die Sulfate und Selenate, wurde die Untersuchung von Natriumcarbonatdekahydrat angeschlossen.

Schließlich wurde als Vertreter der Zeolithe noch Analcim einer Untersuchung unterzogen, weil über die Art des Auf-

tretens des Wassers in den Zeolithen die verschiedensten Ansichten in der Literatur vertreten sind.

Um die Verschiebung des Kristallwassermaximums gegen das des freien Wassers exakt festzustellen, wurden die Versuche mit einer direkten Bestimmung des Reflexionsvermögens des freien Wassers mit meiner Apparatur abgeschlossen.

An die vorliegenden Untersuchungen hätten sich naturgemäß entsprechende über das optische Verhalten des Kristallalkohols, -benzols usw. angereiht, die aber hinausgeschoben werden mußten, da geeignete Präparate im Kriege nicht zu beschaffen waren.

§ 1. Versuchsanordnung.

Zwei Aufgaben: Untersuchung eines größeren Materials, als der Arbeit von Cl. Schaefer und M. Schubert zugrunde gelegt wurde, und exakte Bestimmung der Wellenlängen — mußte die Versuchsanordnung, die im Prinzip natürlich die gleiche war, gerecht werden. Es war daher einmal nicht möglich, sich nur wie dort auf große Kristalle zu beschränken, und andererseits war es erforderlich, den Spektrometerspalt enger zu machen. Infolgedessen mußte die zu messende Energie, die dort schon sehr gering war, von vornherein wesentlich gesteigert werden. Lichtquelle und Meßapparat konnten nicht verbessert werden. Die mir im Institute zur Verfügung stehenden Hohlspiegel waren zum Teil kleiner als bei der zitierten Arbeit, so daß eine Einbuße an Energie unvermeidlich war. Es gelang erst das Ziel zu erreichen, als Hrn. Prof. Schaefer ein größerer Hohlspiegel aus dem Charlottenburger Physikalischen Institute[1]) geliehen wurde, denn nun konnte durch geeignete Kombination der Hohlspiegel die vorhandene Energie so konzentriert werden, daß sie den Anforderungen genügte. Die dazu führende Versuchsanordnung war folgende:

Wie Fig. 1 zeigt, wurden die von der Lichtquelle L — einem Nernststabe ohne Vorwärmer zu 90 Volt, 1,25 Amp. — ausgehenden Strahlen durch den vorderseitig versilberten Hohlspiegel H_1 (Brennweite 22,5 cm, Durchmesser 9 cm) parallel gemacht und gelangten durch das mit der Klappe vereinigte Diaphragma D_1 auf das Drehtischchen Dr, durch

1) Hrn. Prof. Dr. L. Grunmach möchte ich dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

das der Kristall abwechselnd mit der Vergleichssubstanz in den Strahlengang eingeschaltet wurde; durch den Hohlspiegel H_2 (Durchmesser 4 cm, Brennweite 36 cm) wurden die reflektierten Strahlen auf dem Spalte eines Spiegelspektrometers S_1 vereinigt (die Spiegel besaßen eine Brennweite von 36 cm und einen Durchmesser von 4 cm), in dem

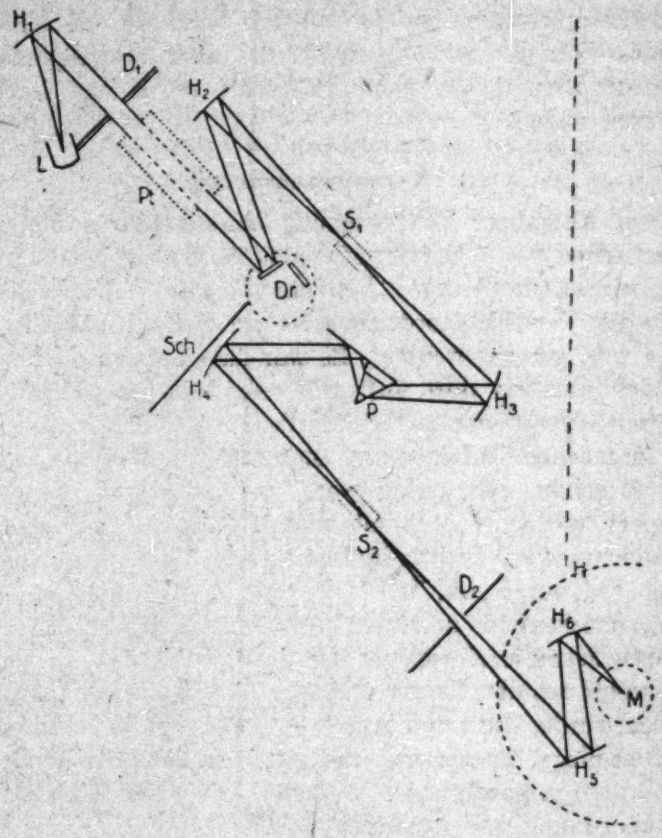


Fig. 1.

die Zerlegung durch ein Flußspatprisma (Dimensionen vgl. weiter unten) vorgenommen wurde, das, nach Wadsworth[1]) mit einem vorderseitig versilberten Planspiegel kombiniert, für jede Wellenlänge im Minimum der Ablenkung eingestellt war. Von dem Spalte S_2 gelangten die Strahlen durch eine

1) L. Wadsworth, Phil. Mag. 38. p. 337. 1894.

Öffnung in der Schutzhülle H eines Mikroradiometers auf den Hohlspiegel H_5 (Brennweite 58 cm, Durchmesser 10 cm) und wurden durch den Hohlspiegel H_6 (Brennweite 15 cm, Durchmesser 10 cm) zu einem sehr verkleinerten Bilde des zweiten Spaltes — des Nernststabes — auf der temperaturempfindlichen Lötstelle des Mikroradiometers vereinigt. Durch die seitlich in der Schutzhülle angebrachte Öffnung wurden mit dem Fernrohr die Ablenkungen des Mikroradiometerspiegels, in dem sich die 2 m entfernte Skala spiegelte, beobachtet; das Bild der Skala gestattete eine Ablesung von Zehntelmillimetern. Um keine falsche Strahlung auf das Spektrometer auffallen zu lassen, war noch ein Schirm *Sch* in den Aufbau eingefügt, und aus demselben Grunde stand unmittelbar vor der Radiometerhülle noch ein mit einer Klappe versehenes großes Diaphragma D_2 aus Holz, um namentlich die bei dem Einstellen des Spektrometers verursachten großen Ausschläge des Mikroradiometers zu verhüten. Längs der in der Zeichnung punktierten Linie war zwischen Aufbau und Beobachtungstisch, auf dem sich außer der Klappenzugvorrichtung der in den Stromkreis eingeschaltete Widerstand und das zum Konstanthalten des Stromes dienende Amperemeter befand, eine 1,75 m hohe Rollwand aufgestellt, die das Licht von Skala und Beobachtungslampe völlig abblendete. Dem Nernststabe wurde nicht der Strom von 110 Volt Spannung aus den Institutsakkumulatoren zugeführt, weil auf diese Weise nur ein Strom von ca. 0,7 Amp. erzielt werden konnte, sondern er wurde unter Einschaltung eines großen Widerstandes an die städtische Leitung von 220 Volt angelegt. Die Stromstärke wurde konstant auf 1 Amp. gehalten.

Der erste Spalt des Spiegelspektrometers wurde durch eine mit einem Teilkreise versehene Mikrometerschraube bei Untersuchungen in natürlichem Lichte im kurzwelligen Spektralbezirke 3′, d. h. 0,6 mm, bei 6 μ und im polarisierten Lichte 4′—5′, d. h. 0,7—0,9 mm breit gemacht, und der zweite Spalt bei Einstellung der als Normalstellung dienenden D-Linie danach gerichtet. Die Stellung der D-Linie wurde vor und nach der Messung kontrolliert mit Hilfe eines herunterklappbaren Okulars, das an dem Ende des zweiten Spektrometerarmes angebracht war. Der brechende Winkel des Flußspatprismas von der Fläche $3{,}6 \times 4{,}6$ cm^2 betrug $50^0\,49'\,31''$;

die Dispersionskurve war mit Hilfe der von Paschen[1]) angegebenen Werte berechnet worden.

Das Mikroradiometer war Hrn. Prof. Schaefer in liebenswürdiger Weise von Hrn. Privatdozent Dr. H. Schmidt-Kiel für die Kriegszeit zur Verfügung gestellt worden, da es unmöglich war, in der jetzigen Zeit ein eigenes Instrument bauen zu lassen; ich möchte mir erlauben, Hrn. Dr. Schmidt meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Der Apparat stand auf einer Juliusschen Aufhängung; um die Justierung zu erleichtern, waren die drei Drähte an einer Scheibe befestigt, die mit einer an der Zimmerdecke festen Platte drehbar verbunden war. Durch vorsichtiges Drehen dieser Scheibe konnte das Mikroradiometer ohne merkliche Erschütterungen bewegt werden. Da eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes vorliegt[2]), kann ich mich damit begnügen, die Empfindlichkeit anzugeben. Die Gesamtstrahlung einer 1 m entfernten Kerze gab einen Ausschlag von 360 mm bei einem Skalenabstand von 2 m. Um von der meist schon an und für sich sehr geringen Strahlungsenergie nichts durch Absorption zu verlieren, wurde das Mikroradiometer nicht ins Vakuum gebracht, sondern nur mit Wattepackung sorgfältig umhüllt und mit der erwähnten Papphülle geschützt, die auf einem unter dem Meßinstrumente stehenden Tischchen aufsaß und vermittelst eines Schnurlaufes während der Justierung hochgezogen werden konnte.

Auf dem horizontalen Drehtischchen waren zwei gleich große Rahmen mit kreisförmiger Öffnung von 3,2 cm Durchmesser unter einem Winkel von 90° zueinander befestigt; ihre Neigung zur Horizontalen konnte durch eine Schraube geändert werden. An die Rahmen konnten Kristall und Vergleichssubstanz mit Hilfe einer zweiten Schraube angepreßt werden. Waren die zu untersuchenden Flächen kleiner als die Öffnung, so wurde zunächst der Versuch gemacht, mit Hilfe einer Gipsfassung eine genaue Justierung zu ermöglichen. Da trotz größter Vorsicht leicht Gipsspuren die Politur beschädigten, so wurde bald ein anderes Verfahren angewendet. Es wurde aus schwarzer, fester, aber dünner Pappe eine Blende geschnitten, deren Öffnung nur wenig kleiner als die Begrenzung

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 302. 1901.
2) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29. p. 971. 1909.

der Kristallfläche war, und der Kristall mit vorzüglich klebender Photopaste an der Blende befestigt, diese in gleicher Weise an den Rahmen angeklebt und die Schraubenplatte als Stütze vorsichtig — oft mit einer dazwischen liegenden Watteschicht — eben mit der Rückseite des Kristalles zur Berührung gebracht, ohne einen merklichen Druck auszuüben. Eine entsprechende Blende wurde in derselben Lage zwischen Vergleichssubstanz und Rahmen geschoben. Das Drehtischchen war mit einem Anschlage versehen, so daß durch einen Schnurlauf beide Flächen in genau die gleiche Lage gebracht werden konnten; bei der jedesmal vorgenommenen Kontrolle zeigte sich, daß das Bild auf dem ersten Spalt immer an derselben Stelle lag.

Um auch leicht verwitternde Kristalle untersuchen zu können, wurde versucht, sie durch einen geeigneten Überzug zu schützen. Kanadabalsam mit Kollodium vermischt, erwies sich als unzweckmäßig, während ein reiner Kollodiumüberzug zum Ziele führte. Kaliumalaun wurde mit einem dünnen Kollodiumhäutchen versehen und so gemessen. Es ergab sich zwar wieder die Verdoppelung des Maximums wie vorher, die Kurve wich aber — was zu erwarten war — im Verlaufe durchaus von der vorher gemessenen ab. Nun wurde mit Äther vorsichtig der Überzug entfernt, und die Messung ergab jetzt wieder vollkommen dasselbe Resultat wie vor der Behandlung. Auch die Ausschläge hatten dieselbe Größe, so daß hierdurch erwiesen war, daß die Politur durch die Prozedur nicht leidet.

Bei den ersten Messungen wurde Silber als Vergleichssubstanz genommen; um die Ausschläge bei Silber und Kristall annähernd gleich groß zu machen, wurde eine kreisrunde Blende in den Strahlengang eingeschaltet, die Schwächung an einzelnen Wellenlängen bestimmt und bei der Berechnung des Reflexionsvermögens berücksichtigt. Diese Blende mußte aber bei den Untersuchungen bei 6 μ so klein gemacht werden, daß Abweichungen im Charakter der erhaltenen Kurven auf möglicherweise auftretende Beugungserscheinungen zurückzuführen waren. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde daraufhin bei allen Untersuchungen eine selbst gegossene, von Voigt und Hochgesang eben und auf Hochglanz polierte Schwefelplatte an Stelle des Silbers benutzt. Nach Messungen von M. Schubert[1]) besitzt Schwefel in dem in Frage kommenden

1) M. Schubert, Diss. Breslau 1915.

Spektralgebiete ein konstantes Reflexionsvermögen, das bei der benutzten Platte 6,7 Proz. betrug. Die Ausschläge waren von derselben Größenordnung wie bei dem Kristall, so daß sich nun eine Blende erübrigte.

Bei den Messungen bei 8 μ wurde eine Holzplatte benützt, bei 6 μ eine 3 mm dicke Glasplatte, um die Verunreinigung des Spektrums durch Strahlen kürzerer Wellenlänge zu eliminieren.

Um die Strahlung linear zu polarisieren, wurde bei den Untersuchungen an doppelbrechenden Kristallen ein vom hiesigen Institutsmechaniker Sass angefertigter Polarisationsapparat[1]) zwischen Klappe und Drehtischchen eingeschaltet: zwei Silberspiegel und ein Selenspiegel von der gleichen Größe, 5×14 cm^2, waren so miteinander kombiniert, daß die von den Silberspiegeln reflektierte Strahlung unter dem für Selen zu 71° ermittelten Polarisationswinkel auf die Selenplatte auffiel. Die Silberspiegel wurden so justiert, daß der Strahlengang durch Einführung des Apparates nicht verändert wurde.

Bezeichnet man die an Kristall und Vergleichssubstanz gemessenen Ausschläge mit a_K bzw. a_S und das Reflexionsvermögen mit R_K bzw. R_S, so besteht folgende Gleichung:

$$R_K = \frac{a_K}{a_S} \cdot R_S .$$

Nur bei unendlich schmalem Spektrometerspalt würde die Messung den jeder Wellenlänge tatsächlich entsprechenden Wert des Reflexionsvermögens ergeben; bei den praktisch in Frage kommenden Spaltbreiten treten die Maxima und Minima durch Überlagerung nicht so scharf hervor. Um diese Fehler zu eliminieren, haben Paschen und Runge[2]) eine Korrektionsformel angegeben.

Diese Korrektur ist bei allen Kurven durchgeführt.

I. Messungen an isotropen Kristallhydraten.

§ 2. Untersuchung der Alaune bei 3 μ.

Es wurden 9 Alaune untersucht, die alle im kubischen System, und zwar in der dyakisdodekaedrischen Klasse kristallisieren. Um die Kurven, die in den Figg. 2—11 dargestellt

1) M. Schubert, Diss. Breslau 1915.

2) F. Paschen u. C. Runge, Wied. Ann. 60. p. 712. 1897.

sind, besser vergleichen zu können, sind als Ordinaten nicht die tatsächlich gefundenen Werte des Reflexionsvermögens, die je nach der Politur verschieden ausfielen, aufgetragen, sondern die absoluten Beträge sind mit entsprechenden Faktoren multipliziert worden, so daß sie im Hauptmaximum mit den bei Kalialaun gemessenen Werten übereinstimmen.

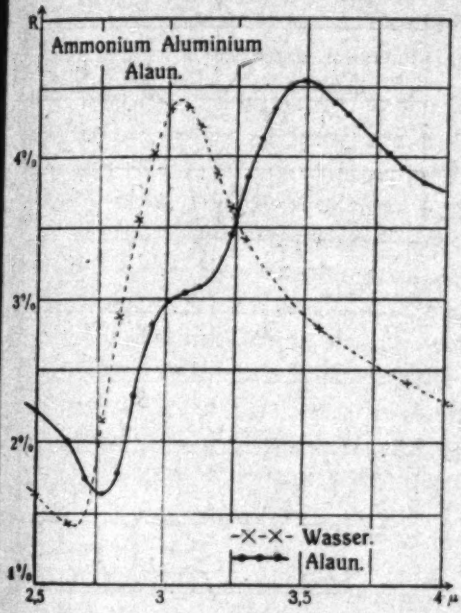


Fig. 2.

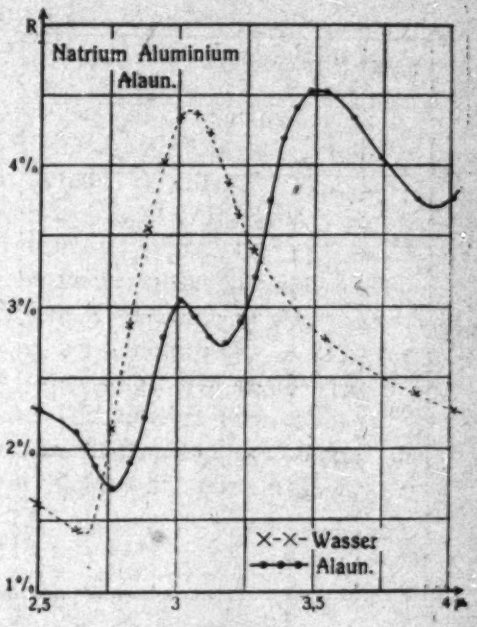


Fig. 3.

1. Ammoniumalaun $(SO_4)_2AlNH_4 \cdot 12H_2O$ (Fig. 2).

Aus einem sehr schön ausgebildeten, von Hrn. C. Goldbach in Zell a. H. hergestellten Oktaeder wurde eine 16 cm² große Platte parallel (001) herausgeschnitten, auf Hochglanz poliert und untersucht. Das Wassermaximum zeigt eine Verdoppelung und Verschiebung: bei $\lambda_1 = 3{,}03\ \mu$ liegt ein (bei diesem Alaun am wenigsten) ausgeprägtes Maximum des Reflexionsvermögens, und bei $\lambda_2 = 3{,}495\ \mu$ ein zweites von wesentlich höherem absoluten Betrage.

2. Natriumalaun $(SO_4)_2AlNa \cdot 12H_2O$ (Fig. 3).

Ein Natriumalaun wurde so angeschliffen, daß die reflektierende Fläche etwa 4,4 cm² groß war. Die Kurve zeigt das-

selbe Bild wie bei Ammoniumalaun: $\lambda_1 = 3{,}01\ \mu$ und $\lambda_2 = 3{,}51\ \mu$. Die Untersuchung von Natriumalaun war mir insofern wichtig, als $(SO_4)_2AlNa$ in gewisser chemischer Hinsicht von den Alaunen mit K, NH_4, Rb und Cs abweicht[1]), und es war die Frage, ob dieses abweichende chemische Verhalten sich bei meinen Untersuchungen auch geltend machen würde. Es

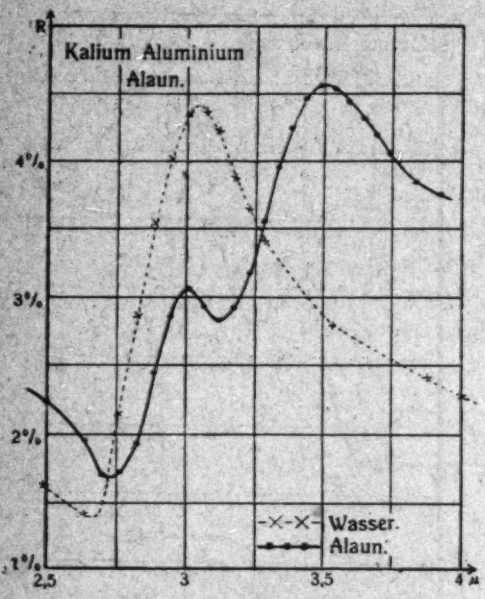


Fig. 4.

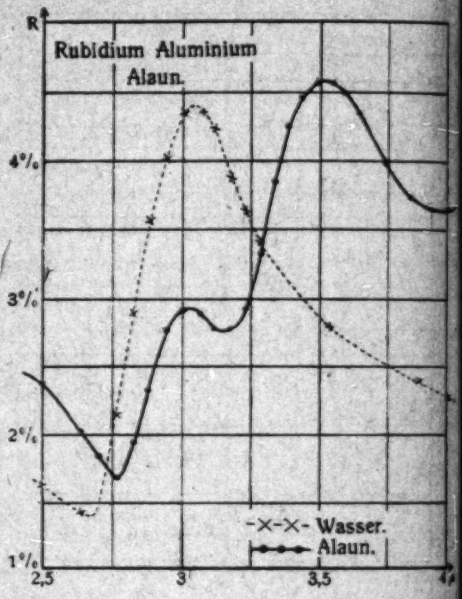


Fig. 5.

zeigte sich, daß hier bei Natriumalaun keine besonderen Erscheinungen auftreten, während der Cäsiumalaun, der in obiger Hinsicht keine Ausnahme bildet, bei den vorliegenden Versuchen aus der Reihe der übrigen Alaune (vgl. unten p. 299) herausfällt.

3. Kaliumalaun $(SO_4)_2AlK \cdot 12H_2O$ (Fig. 4).

Aus einem außergewöhnlich schönen, von Goldbach gezüchteten Oktaeder wurde eine Platte von 15 cm² Größe

1) Petterson, Berichte d. D. Chem. Ges. 9. 1876: „Die Alaune mit K, NH_4, Rb und Cs bilden eine Reihe, deren Äquivalentvolumina regelmäßig zunehmen, ebenso bei Ersetzung des S durch Se, während der Natriumalaun sich anders verhält."

parallel (111) herausgeschnitten. Die charakteristischen Werte sind hier $\lambda_1 = 3{,}015\ \mu$ und $\lambda_2 = 3{,}51\ \mu$.

4. Rubidiumalaun $(SO_4)_2AlRb \cdot 12H_2O$ (Fig. 5).

Eine etwa 18,6 cm² große Platte — parallel (001) — eines Goldbachschen Kristalles gelangte zur Untersuchung. Leider

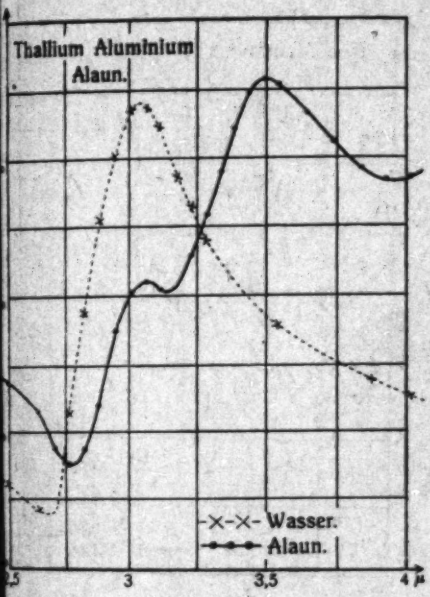


Fig. 6.

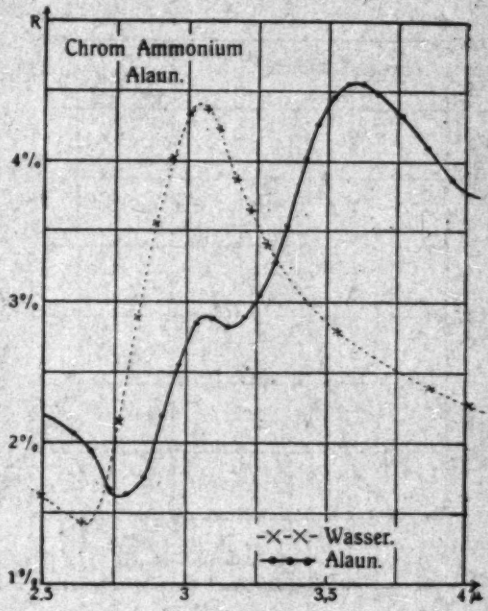


Fig. 7.

wurde hier die Intensität der reflektierten Strahlung dadurch beeinträchtigt, daß die Platte von Rissen durchzogen war; obwohl die reflektierende Fläche im Gegensatz zu der etwas kleineren des Kalialauns den Rahmen, in dem die Kristalle befestigt wurden, vollkommen ausfüllte, waren die erhaltenen Ausschläge nur halb so groß. Es wurden daher zwei Messungsreihen angestellt, die übereinstimmend zu den folgenden Resultaten führten: $\lambda_1 = 3{,}03\ \mu$ und $\lambda_2 = 3{,}52\ \mu$.

5. Thalliumalaun $(SO_4)_2AlTl \cdot 12H_2O$ (Fig. 6).

An einem Schnitt parallel (001) (Fläche: 12 cm²) durch einen schönen Goldbachschen Thalliumalaun wurden die

ersten Messungen für die vorliegende Arbeit ausgeführt. Bis der Aufbau allen Anforderungen: größtmögliche Steigerung der schließlich auf der Lötstelle des Mikroradiometers konzentrierten Energie, völlige Konstanz im Verlaufe der resultierenden Kurven usw. — genügte, wurden die Messungsreihen mit Silber als Vergleichssubstanz 15 mal, und mit Schwefel, der bei den folgenden Untersuchungen ausschließlich

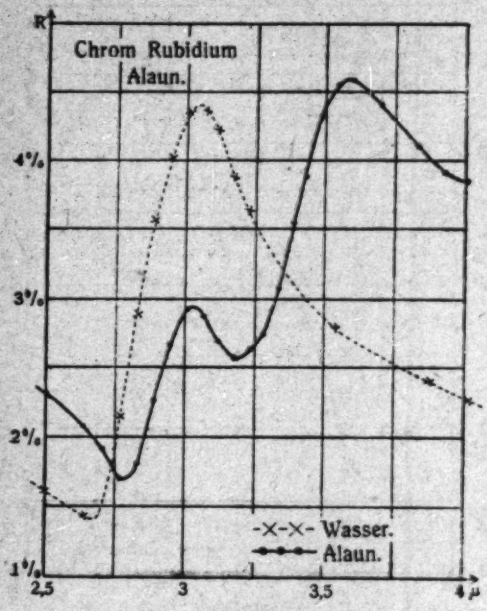


Fig. 8.

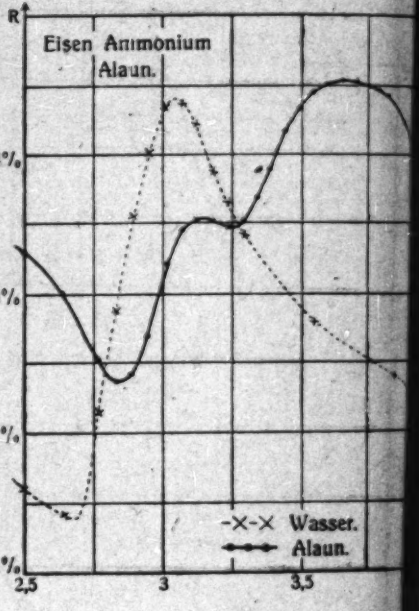


Fig. 9.

an dessen Stelle zur Anwendung kam, noch weitere 3 mal wiederholt. Als Mittel aus den drei letzten Messungsreihen ergeben sich die Werte: $\lambda_1 = 3{,}07\ \mu$ und $\lambda_2 = 3{,}5\ \mu$.

6. Chromammoniumalaun $(SO_4)_2CrNH_4 \cdot 12H_2O$ (Fig. 7).

Eine etwa 9 cm^2 große Platte parallel (001) wurde aus einem Goldbachschen Oktaeder hergestellt, und da sie für den Rahmen zu klein war, mit einer Gipsfassung versehen. Leider verwitterte der Kristall rasch, so daß zur Nachprüfung des dadurch stark herabgesetzten Reflexionsvermögens zwei

Messungsreihen angestellt wurden, die übereinstimmend zu den Werten

$$\lambda_1 = 3{,}07\ \mu \text{ und } \lambda_2 = 3{,}6\ \mu$$

führten.

7. Chromrubidiumalaun $(SO_4)_3CrRb \cdot 12H_2O$ (Fig. 8).

Analog der eben beschriebenen Untersuchung gab eine etwas verwitterte, etwa 7,8 cm² große Platte parallel (001)

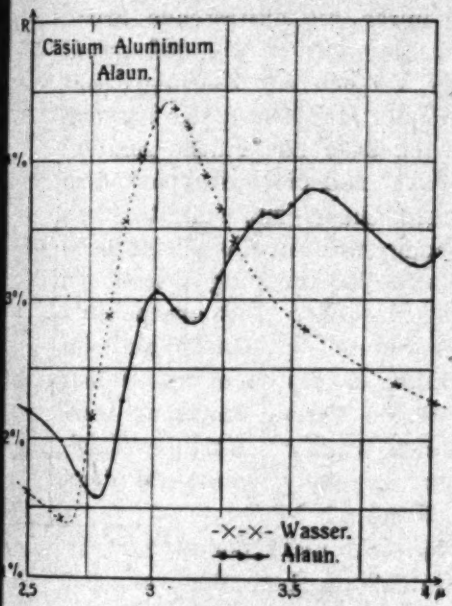


Fig. 10.

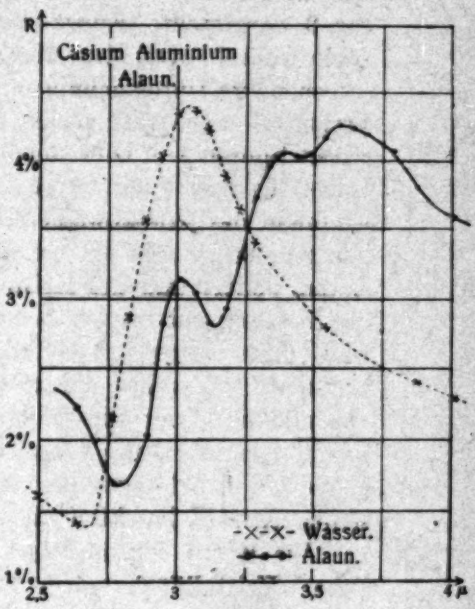


Fig. 11.

aus einem Goldbachschen Kristall in Gipsfassung als Mittel aus zwei Beobachtungsreihen:

$$\lambda_1 = 3{,}04\ \mu \text{ und } \lambda_2 = 3{,}6\ \mu.$$

8. Eisenammoniumalaun $(SO_4)_3FeNH_4 \cdot 12H_2O$ (Fig. 9).

Ein von Hrn. Prof. Dr. Herz aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellter Kristall wurde so durchschnitten, daß eine möglichst große Schnittfläche (6 cm²) erzielt wurde. Da der Kristall bereits eine Neigung zur Verwitterung zeigte, wurde er sofort mit einem Kollodiumüberzug versehen, der erst im Augen-

blick vor der Untersuchung mit Äther entfernt wurde. Die Resultate zweier Messungsreihen sind hier:

$$\lambda_1 = 3{,}15\ \mu \text{ und } \lambda_2 = 3{,}65\ \mu.$$

9. Cäsiumalaun $(SO_4)_2AlCs \cdot 12H_2O$ (Fig. 10).

Auch hier wurde der Schnitt durch den Goldbachschen Kristall so geführt, daß eine möglichst große Schnittfläche (6,2 cm^2) gewonnen wurde, die immerhin noch so klein ausfiel, daß wieder eine Gipsfassung zweckmäßig erschien. Die in Fig. 9 dargestellte Kurve wich durch die auftretende dritte Zacke so sehr von den übrigen Alaunkurven ab, daß durch eingehendere Untersuchungen der Versuch zur Klärung dieses Verhaltens angestrebt wurde. Bei der Herstellung der Fassung waren Spuren von Gips auf die reflektierende Fläche geraten. Daher lag zuerst der Gedanke nahe, daß die Diskrepanz dem Einflusse des kristallwasserhaltigen Gipses zuzuschreiben sei; infolgedessen wurde die Gipsfassung entfernt, die Fläche noch einmal poliert und der Kristall nun ohne Fassung untersucht: die Messung gab wieder dasselbe Resultat. Das gleiche Bild wie vorher zeigten auch zwei weitere Untersuchungen des kritischen Intervalles, die zur Prüfung des Aufbaues unmittelbar vor und nach der wieder den obigen Verlauf zeigenden Ammoniumalaunmessung vorgenommen wurden. Auch zwei folgende Untersuchungen an einem anderen Schnitt an demselben Kristall brachten nichts Neues.

Die Kurve Fig. 11 rührt von einer nicht polierten natürlichen Kristallfläche eines Cäsiumalauns her, der von dem rheinischen Mineralienkontor Dr. F. Krantz geliefert worden war und mir von Hrn. Prof. Dr. Beutell liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurde. Es ergab sich übereinstimmend bei beiden Kristallen:

$$\lambda_1 = 3{,}01\ \mu,\ \lambda' = 3{,}4\ \mu \text{ und } \lambda_2 = 3{,}6\ \mu.$$

§ 8. Untersuchung der Alaune bei 6 μ.

Bei 5 Alaunen war es möglich, auch das Wassermaximum bei 6 μ zu messen. Da Flußspat in diesem Spektralbezirke schon ziemlich stark absorbiert, geht bei dem Durchgang durch das Prisma sehr viel Energie verloren. Den Spalt des Spektrometers sehr breit zu machen, ist deshalb nicht ratsam,

weil durch Überlagerung die Maxima nicht so scharf hervortreten. Fehler um Zehntelmillimeter in der Ablesung hätten genügt, um das kleinere Maximum zu verwischen. Die einzelnen Messungen wurden größtenteils mehrfach wiederholt. Die Kurven (Fig. 12) zeigen übereinstimmend, daß auch das Reflexionsmaximum des Kristallwassers der Alaune bei 6 μ

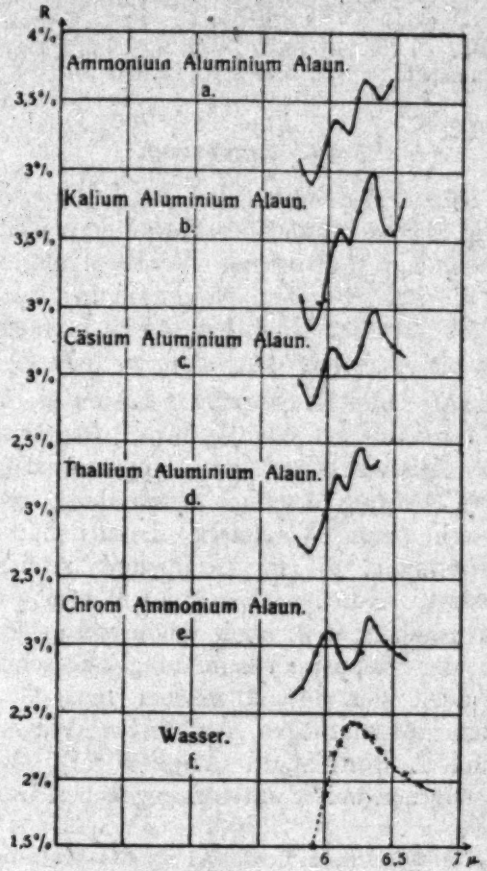


Fig. 12.

im Gegensatze zu freiem Wasser aus zwei Maximis besteht. In Fig. 12 ist das von Gehrts[1]) gefundene Wassermaximum bei 6,22 μ zum Vergleich eingezeichnet.

1) F. Gehrts, Ann. d. Phys. 47. p. 1059. 1915.

In diesem Spektralbereiche fällt der Cäsiumalaun nicht heraus.

Die genauen Wellenlängen gibt die folgende Tabelle:

Alaun	λ_1	λ_2	Bemerkungen
Ammoniumalaun . . .	6,05 μ	6,27 μ	Fig. 12 Kurve *a*
Kaliumalaun	6,09 „	6,32 „	„ 12 „ *b*
Cäsiumalaun	6,04 „	6,37 „	„ 12 „ *c*
Thalliumalaun[1]	6,10 „	6,27 „	„ 12 „ *d*
Chromammoniumalaun .	6,02 „	6,33 „	„ 12 „ *e*

§ 4. Ergebnisse.

Da die acht ersten Alaune bei der Untersuchung bei 8 μ ein fast völlig übereinstimmendes Verhalten zeigen, ist es wohl berechtigt, die hier auftretende Verdoppelung des Wassermaximums, die auch bei dem Maximum bei 6 μ auftritt, als typisch für die isotropen Doppelsulfate zu betrachten und den Cäsiumalaun als Ausnahme besonders zu behandeln.

Cl. Schaefer und M. Schubert hatten die Verdoppelung auf die bei den Alaunen von Werner[2]) angenommene Assoziation des Kristallwassers zu Doppelmolekeln zurückgeführt; diese Erklärung erschien annehmbar, wenn man folgende Tatsache zum Vergleiche heranzieht: die gegenseitige Verstimmung, die die Koppelung zweier identischer Systeme auslöst. Nun ist aber freies Wasser, wie u. a. von Nernst[3]) angegeben wird, auch schon weitgehend assoziiert, so daß ein der Doppelmolekelbildung zugeschriebenes Verhalten sich auch hier geltend machen müßte. Die Kurven für das Reflexionsvermögen des freien Wassers, die von Rubens und Ladenburg[4]), Ångström[5]), Gehrts[6]) und durch meine eigenen weiter unten angegebenen Untersuchungen

1) Die hier auftretende Verdoppelung des Wassermaximums war schon von Cl. Schaefer u. M. Schubert gefunden worden (l. c.).

2) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 2. Aufl. p. 147. 1909.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 135. 1891.

4) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. 11. p. 16. 1909.

5) A. K. Ångström, Phys. Rev. 38. p. 47. 1914.

6) F. Gehrts, Ann. d. Phys. 47. p. 1059. 1915.

gefunden wurden, zeigen aber nicht die geringste Andeutung einer Verdoppelung. In einem Briefe an Cl. Schaefer, zu dem Hr. W. Kossel, München, durch die zitierte Arbeit von Cl. Schaefer und M. Schubert veranlaßt worden ist, wurde die Frage aufgeworfen, ob die Verdoppelung nicht durch eine Zweiteilung des Kristallwassers hervorgerufen sein könnte, in der Art, daß 6 Molekeln H_2O an die dreiwertigen Metalle und 6 Molekeln H_2O an die alkalischen Komponenten in den Alaunen gebunden seien; dabei wurde darauf hingewiesen, daß die Wernersche Annahme von der Doppelmolekelbildung des Wassers bei den Alaunen im Grunde doch nur eine ad hoc ersonnene Hypothese sei.

Da Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat wasserfrei kristallisieren, würde vielleicht die Annahme wahrscheinlicher sein, daß $6H_2O$ an das dreiwertige Metall und $6H_2O$ an das Säureradikal gebunden sind, eine Zweiteilung, die Werner in analoger Weise bei den 7 Molekeln H_2O der Sulfate der Vitriolreihe annimmt. Da aber die weiter unten beschriebenen Untersuchungen an Magnesiumsulfat $\cdot 7H_2O$ und Zinksulfat $\cdot 7H_2O$ auf keine Verdoppelung des Wassermaximums führen, hat auch die letzte Annahme an Wahrscheinlichkeit eingebüßt.

Daß der Cäsiumalaun in irgendeiner Beziehung eine Sonderstellung in der Reihe der Alaune einnimmt, habe ich in der Literatur nirgends finden können. Cäsium zeichnet sich gegenüber NH_4, Na, K, Rb durch sein hohes Atomgewicht und seine starke Elektroaffinität aus. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die dritte Zacke bei $\lambda' = 8{,}4\ \mu$ auch bei den anderen Alaunen — wenn auch unmeßbar klein — vorhanden wäre und nur bei dem Cäsiumalaun besonders stark ausgeprägt ist. Schließlich ist es aber doch möglich, daß die beiden untersuchten Exemplare (auch der von Krantz bezogene Kristall) aus derselben Bezugsquelle herrühren und die aufgefundenen Besonderheiten nicht dem Cäsiumalaun schlechthin, sondern nur diesen beiden Exemplaren zuzuschreiben ist. Optische Anomalien sind bei den Alaunen nichts Seltenes; isomorphe Mischungen verschiedener Alaune zeigen Doppelbrechung mit bestimmter Gesetzmäßigkeit.[1]) Bei dem einen der untersuchten Cäsiumalaune war, wenn auch nur an zwei eng begrenzten Stellen,

1) R. Brauns, Die optischen Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891. p. 237.

deutlich unter dem Polarisationsapparat Doppelbrechung wahrnehmbar. Um zu entscheiden, ob die von mir gefundene Abweichung des Cäsiumalauns den eben erwähnten optischen Anomalien der Alaune zugeschrieben werden kann, müßte sich hier eine Untersuchung isomorpher Mischungen zweier Alaune anschließen, die ich im Kriege aus Mangel an geeignetem Material nicht ausführen konnte.

II. Messungen an einachsigen Kristallhydraten.

Von einachsigen Sulfaten wurden Nickelsulfathexahydrat und das damit isomorphe Nickelselenathexahydrat — beide tetragonal-trapezoedrisch — untersucht.

§ 5. Nickelsulfat.

1. Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Fig. 13).

Durch einen schönen, von Goldbach hergestellten Kristall wurde ein Schnitt, der die optische Achse, also die Hauptachse, enthielt (von 27 cm²) und ein zweiter Schnitt senk-

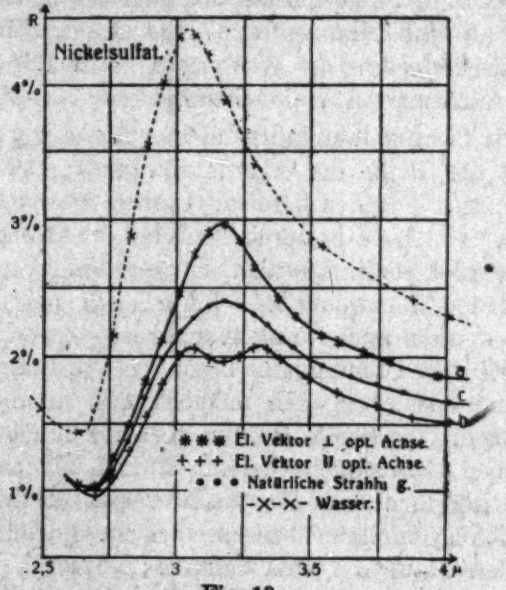


Fig. 13.

recht dazu (von 24,8 cm²) ausgeführt. Letzterer wurde im natürlichen Lichte gemessen (Kurve *a*). Die andere Fläche wurde in dem Rahmen zunächst so justiert, daß die optische Achse unter 45° zur Einfallsebene geneigt war, und nachdem

so die Fehler beseitigt waren, die durch die teilweise Polarisation, welche die Spektrometeranordnung hervorruft, entstehen konnten, wurde die Messung im natürlichen Lichte vorgenommen (Kurve *c*).

Dann wurde der Polarisationsapparat in den Aufbau eingefügt und die Platte so gestellt, daß die optische Achse horizontal und so im vorliegenden Falle dem elektrischen Vektor parallel lag. Das Resultat der Messung gibt Kurve *b*. Schließlich wurde die Platte um 90° gedreht und zur Kontrolle das Reflexionsvermögen senkrecht zur Achse noch einmal im polarisierten Lichte gemessen: die Kurven stimmten bis auf eine Differenz im absoluten Betrage, der durch die verschieden ausgefallene Politur beider Schnitte bedingt war, vollkommen überein; auch in der 45°-Stellung wurde die Messung noch an einem Punkte wiederholt und der sich hier ergebende, nur wenig abweichende absolute Betrag der Kurve zugrunde gelegt.

Der Charakter der Kurven *a* und *b* stimmt mit dem in der zitierten Arbeit[1]) völlig überein. Daß für die Lage der Eigenschwingungen dort die Werte

$$\lambda_a = 3{,}3\ \mu;\quad \lambda_b' = 3{,}2\ \mu \quad \text{und} \quad \lambda_b'' = 3{,}4\ \mu$$

gefunden wurden, während hier

$$\lambda_a = 3{,}18\ \mu;\quad \lambda_b' = 3{,}05\ \mu \quad \text{und} \quad \lambda_b'' = 3{,}31\ \mu$$

ist, beruht wohl darauf, daß bei meinem Aufbau so viel Energie vorhanden war, um bei allen drei Messungen die gleiche Spaltbreite von 0,6 mm zu benützen, während bei den ersten Untersuchungen die Spaltbreite fast noch einmal so groß war und die Paschen-Rungesche Korrektion nicht angebracht wurde. Noch ein für die folgende Untersuchung wichtiges Resultat läßt sich Fig. 13 entnehmen. Bezeichnet man das Reflexionsvermögen im natürlichen Lichte mit $R_{\text{nat.}}$, parallel der Achse mit $R_{\parallel}$ und senkrecht zur Achse mit $R_{\perp}$, so muß $R_{\text{nat.}}$ das arithmetische Mittel aus den anderen Werten sein:

$$R_{\text{nat.}} = \tfrac{1}{2} R_{\parallel} + \tfrac{1}{2} R_{\perp}.$$

Die drei Kurven genügen dieser Forderung vollkommen.

---

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, l. c.

§ 6. Nickelselenat.

2. Nickelselenat $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ (Fig. 14).

Da bei Nickelselenat die von Goldbach gezüchteten Kristalle so klein waren, daß vier gleichorientierte Schnitte parallel der Hauptachse auf eine Glasplatte aufgekittet wurden, betrug im polarisierten Lichte parallel der Achse im Maximum der Ausschlag 1 mm. Von dieser Messung mußte also Abstand genommen werden. Kurve *c* gibt die Messung in

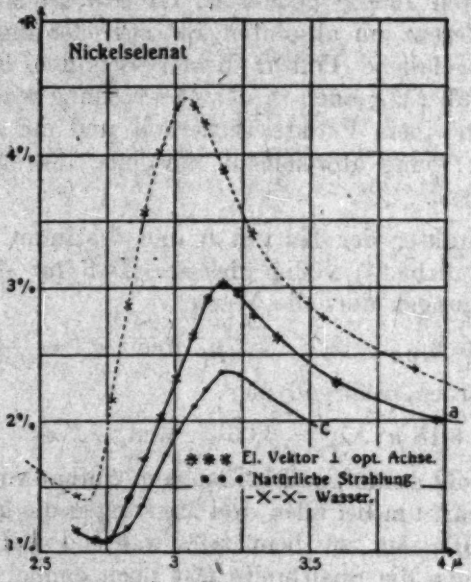


Fig. 14.

natürlichem Lichte bei einer Neigung der optischen Achse um 45° zur Einfallsebene wieder. Das Maximum liegt bei $\lambda_e = 3{,}2\ \mu$. Auch hier war die reflektierte Energie so gering, daß die erhaltenen Werte einer Berechnung von $R_{||}$ mit Hilfe von $R_\perp$ nicht zugrunde gelegt werden können. Eine zuverlässige Messung hingegen war an Kristallschnitten senkrecht zur Hauptachse ausführbar, da aus 39 Schnitten eine ebene Fläche von 12 cm² hergestellt werden konnte. Kurve *a* zeigt ein Maximum bei $\lambda_e = 3{,}18\ \mu$.

§ 7. Ergebnisse.

Im Einklang mit den Resultaten von Cl. Schaefer und M. Schubert zeigt sich bei Nickelsulfat ein vollständig abweichendes Verhalten des Wassermaximums parallel und senkrecht zur Hauptachse: das Reflexionsmaximum bei Nickelselenat senkrecht zur optischen Achse liegt an derselben Stelle wie bei Nickelsulfat senkrecht zur optischen Achse; auch die bei der Messung im natürlichen Lichte erhaltenen Kurven stimmen weitgehend überein, so daß ich annehmen möchte, daß auch die Verdoppelung des H_2O-Maximums parallel der optischen Achse bei Nickelselenat auftritt. Jedenfalls läßt sich den Kurven mit Sicherheit entnehmen, daß bei den beiden einachsigen Kristallhydraten der absolute Betrag des Reflexionsvermögens parallel und senkrecht zur Achse vollständig verschieden ist: das Wasser zeigt hier Dichroismus.

III. Messungen an zweiachsigen Kristallhydraten.

§ 8. Rhombische Kristallhydrate.

Zwei isomorphe Sulfate der Vitriolreihe, Magnesiumsulfat und Zinkvitriol, die rhombisch-bisphenoidisch kristallisieren, wurden untersucht.

1. Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fig. 15).

Zwei Schnitte wurden an einem schönen von Ing. Kolb, Bayreuth, hergestellten Kristall ausgeführt: der eine parallel (001) — von ca. 4,8 cm² — enthielt die Ebene der optischen Achsen, mithin die Richtungen größter und kleinster Elastizität a und c, der andere, der darauf senkrecht stand — von ca. 9,5 cm² — die Achsen a und b. Fig. 15 gibt den Verlauf der erhaltenen Kurven:

El.-Vektor parallel a-Achse: $\lambda_a = 3{,}11\ \mu$
„ „ „ b- „ $\lambda_b = 3{,}15\ \mu$
„ „ „ c- „ $\lambda_c = 3{,}19\ \mu$

2. Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fig. 16).

Bei dem auch von Ing. Kolb herrührenden Zinkvitriolkristall wurde in gleicher Weise verfahren (die Fläche parallel (001) war 6 cm², die darauf Senkrechte 7,4 cm² groß). Da der Kristall sehr schnell verwittert, mußten die drei Kurven

an einem Tage gewonnen werden. Es ergaben sich die Resultate:

El.-Vektor parallel a-Achse: $\lambda_a = 3{,}10\ \mu$
„ „ „ b- „ $\lambda_b = 3{,}21\ \mu$
„ „ „ c- „ $\lambda_c = 3{,}19\ \mu$

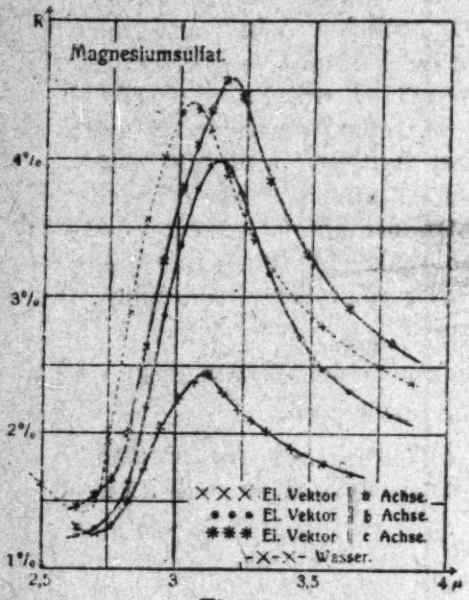


Fig. 15.

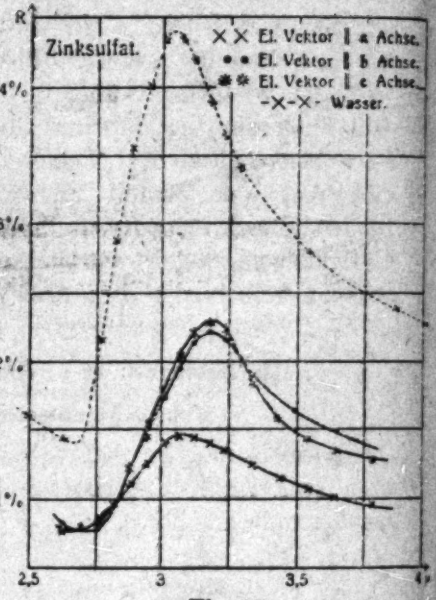


Fig. 16.

Ergebnisse.

Zwei Gründe bestimmten mich, gerade diese Kristalle einer Untersuchung zu unterziehen. Cl. Schaefer und M. Schubert hatten bei der Besprechung der drei zweiachsigen Doppelsulfate darauf hingewiesen, daß auch der Charakter der Doppelbrechung sich der Eigenschwingung des Kristallwassers aufprägt; d. h. bei der dort vorliegenden positiven Doppelbrechung liegt die Eigenschwingung parallel der b-Achse derjenigen parallel der a-Achse näher als der Eigenschwingung parallel der c-Achse (analog zu dem Verhalten des Hauptbrechungsquotienten: n_β liegt dem kleinsten Werte n_α näher als dem größten n_γ). Da Zinkvitriol und Magnesiumsulfat im Sichtbaren negative Doppelbrechung zeigen, war entsprechend den zitierten Ergebnissen hier zu erwarten, daß die Eigenschwingungen parallel b und c einander näher

liegen als diejenigen längs b und a. Tatsächlich entsprechen die Kurven (Figg. 15 und 16) dieser Folgerung vollkommen.

Magnesiumsulfat und Zinksulfat gehören zu den Sulfaten der Vitriolreihe, die Werner aus den folgenden Gründen zu den „Hydraten mit verschieden gebundenen Wassermolekülen" rechnet. In den „Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie" heißt es:

„Da nämlich nicht einzusehen ist, warum in den Sulfaten das Metallatom 7 Mol. Wasser, in den anderen Salzen aber nur 6 binden sollte, so erscheint es wahrscheinlich, daß das 7. Wassermolekül der Sulfate an den Sulfatrest gebunden ist. Diese Auffassung findet eine Stütze in der Möglichkeit, den Schwefelsäurerest durch Einführung von Metallen oder Radikalen, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, so zu verändern, daß ihm die Bindefähigkeit für das 7. Wassermolekül abgeht. Führen wir nämlich Kalium und Ammonium, deren Sulfate wasserfrei sind, in die mit 7 Molekülen Wasser kristallisierenden Sulfate ein, so erhalten wir die bekannte Doppelsulfatreihe der Formel: $Me(SO_4R)_2 + 6H_2O$, mit 6 Molekülen Kristallwasser."

Die in Figg. 15 und 16 dargestellten Ergebnisse meiner Messungen zeigen aber nicht den geringsten Anhaltspunkt für eine solche Zweiteilung des Wassermaximums. Neben Zinksulfatheptahydrat habe ich auch Zinkammoniumsulfathexahydrat (vgl. Fig. 17) untersucht: bis auf eine geringe Verschiebung in der Lage des Reflexionsmaximums und der der verschiedenen Doppelbrechung entsprechenden Differenz der absoluten Beträge weicht der Charakter der Kurven durchaus nicht so voneinander ab, wie die Wernersche Theorie erwarten ließ.

Mit Sicherheit läßt sich aus den Messungen an $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$ nur folgendes Resultat ableiten: Die Eigenschwingung des Wassers spaltet sich in drei auf, die den drei Achsen a, b und c angehören und mit der negativen Doppelbrechung der Kristalle in Einklang stehen.

§ 9. Monokline Kristallhydrate.

1. Zinkammoniumsulfat $(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 . 6H_2O$ (Fig. 17).

Es wurde ein Schnitt parallel (010), der a und c, die Richtungen des kleinsten und größten Brechungsquotienten, enthielt (und zwar eine Fläche von 20,3 cm^2), und ein zweiter

darauf senkrechter Schnitt (von 8 cm²) der a und b, die Richtungen des kleinsten und mittleren Brechungsquotienten, enthielt, untersucht. Die letzte Fläche zeigte Risse und gab daher einen geringeren Wert des Reflexionsvermögens; es wurden also zwei Punkte der Kurve parallel der Achse bei Untersuchung dieser Fläche wiederholt und der Faktor, um den der absolute Betrag abwich, bei der Berechnung der Kurve berücksichtigt. Die Platten wurden so justiert, daß der elektrische Vektor der Reihe nach den drei Elastizitätsachsen parallel lag. Die resultierenden Kurven stimmen wieder mit denen der bereits erwähnten Untersuchungen[1]) überein.

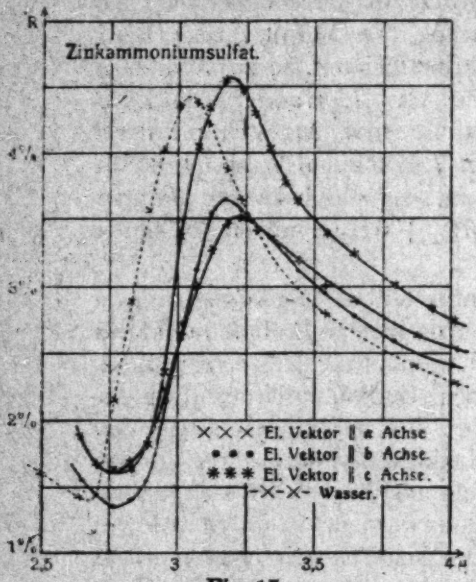


Fig. 17.

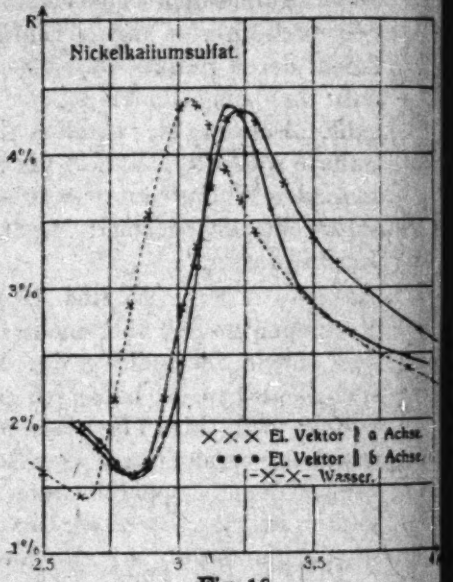


Fig. 18.

2. Nickelkaliumsulfat $(SO_4)_2NiK_2 \cdot 6H_2O$ (Fig. 18).

Leider stand mir hier nur der Schnitt, der die Achsen a und b enthielt (von 12,8 cm²), zur Verfügung. Den Verlauf der Kurven stellt Fig. 18 dar.

3. Nickelammoniumsulfat $(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Fig. 19).

Ein großer Kristall wurde erst parallel (010), der Achsenebene, und dann parallel einer Fläche, die a und b enthielt, abgeschliffen. Die erhaltenen Flächen hatten eine Größe von

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, l. c.

11,5 cm² bzw. 9,2 cm². Fig. 19 zeigt die Kurven, bei denen zur Eliminierung des Politurunterschiedes wieder das obige Verfahren angewendet wurde.

4. Nickelammoniumselenat $(SeO_4)_2Ni(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Fig. 20).

Schnitte parallel (010), der Achsenebene, und 14 Schnitte parallel der Fläche, in der a und b liegen, mußten gleichorientiert auf je einer Glasplatte aufgekittet werden, da die einzelne Fläche ca. 5 mm² groß war. Die Schwingungen

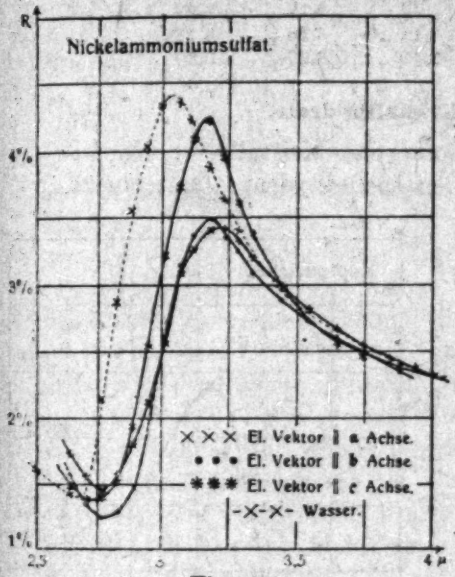


Fig. 19.

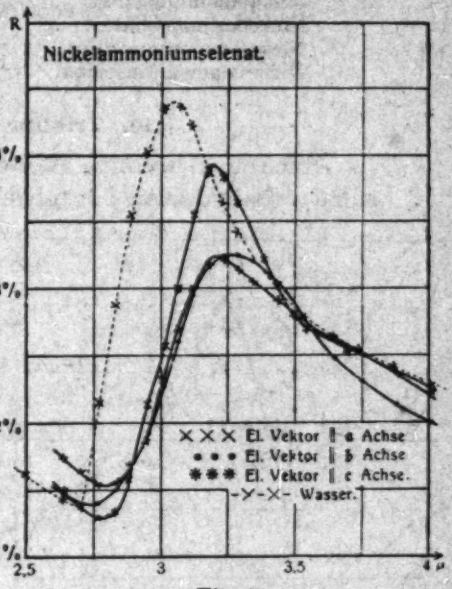


Fig. 20.

parallel a und c waren auch dem absoluten Betrage nach mit den entsprechenden vorigen nahezu identisch. Die anderen Flächen hingegen waren so rissig, daß das Reflexionsvermögen im Maximum parallel b nur 0,97 Proz. betrug.

Ergebnisse.

In Übereinstimmung mit den Resultaten, die von Cl. Schaefer und M. Schubert bei Magnesiumkaliumsulfat, Zinkkaliumsulfat und Zinkammoniumsulfat gefunden wurden, ergibt sich auch bei den hier untersuchten zweiachsigen Doppelsulfaten, daß die Eigenschwingung des Wassers sich in drei auflöst, die den drei Richtungen des kleinsten, mittleren und

größten Brechungsquotienten entsprechen. Das Wasser zeigt Trichroismus. Daß die der a- und b-Achse angehörenden Eigenschwingungen sich voneinander weniger unterscheiden als die parallel b und c, stimmt mit der positiven Doppelbrechung der Kristalle überein.

Die genaue Lage der Eigenschwingungen ist folgende:

Kristall	λ_a	λ_b	λ_c
Zinkammoniumsulfat . .	3,20 μ	3,18 μ	3,23 μ
Nickelkaliumsulfat . . .		3,19 „	3,23 „
Nickelammoniumsulfat . .	3,17 „	3,18 „	3,22 „
Nickelammoniumselenat .	3,19 „	3,27 „	3,20 „

§ 10. Trikline Kristallhydrate.

Auch hier wurden zwei isomorphe Kristalle — Kupfersulfatpentahydrat und Kupferselenatpentahydrat — untersucht.

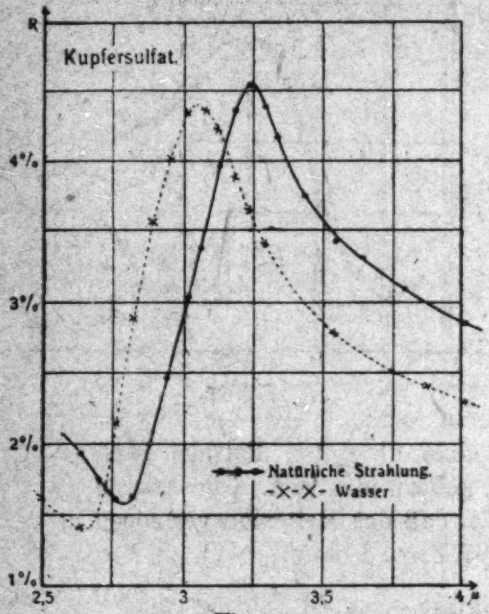


Fig. 21.

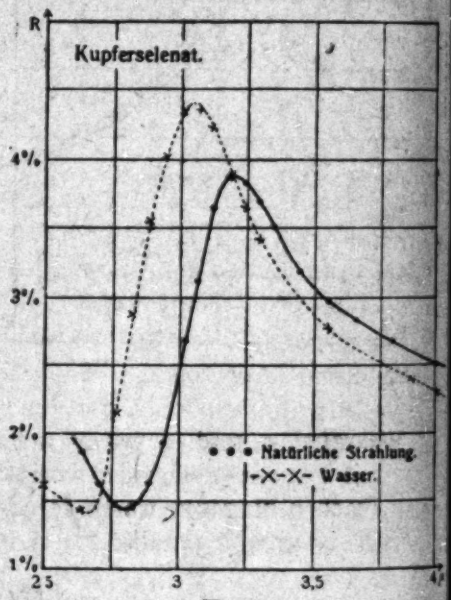


Fig. 22.

Bei Kupfersulfat ist im sichtbaren Lichte die Lage der Achsenebene genau bestimmt worden; da man aber bei triklinen Kristallen aus dieser Angabe keinerlei Schlüsse auf die Richtung der Hauptbrechungsquotienten im Ultraroten ziehen kann, so mußte ein Schnitt unbekannter Orientierung bei

beiden Kristallen untersucht werden, und die Messung im polarisierten Lichte hatte daher keinen Sinn.

1. Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Fig. 21).

Eine Fläche des am größten ausgebildeten Pinakoids (11,2 cm^2) wurde poliert und ergab bei $\lambda = 3{,}24\ \mu$ ein Maximum des Reflexionsvermögens.

2. Kupferselenat $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$ (Fig. 22).

Die vorhandenen Kristalle waren sehr klein; infolgedessen wurden aus ihnen 8 Schnitte parallel des bestausgebildeten Pinakoids hergestellt und zu einer ebenen Fläche — von 12,2 cm — vereinigt. Das Maximum liegt bei $\lambda = 3{,}19\ \mu$.

Ergebnisse.

Beide Hydrate zeigen im natürlichen Lichte ein einfaches Maximum, das gegen das des freien Wassers um ca. 0,1 μ verschoben ist. An und für sich kann die Messung eines zweiachsigen Kristalles, die nichts über das Verhalten parallel den Elastizitätsachsen aussagt, nicht von besonderem Interesse sein. Da aber Cl. Schaefer und M. Schubert bei Kupfersulfat eine so starke Verschiebung des Wassermaximums — $\lambda_{max} = 3{,}5\ \mu$ — gefunden hatten, wie es hier nur bei den Alaunen beobachtet wurde, erschien es mir wichtig, die eben angegebenen Untersuchungen auszuführen. Meine Messungen, die auch bei dem isomorphen Kupferselenat zu übereinstimmenden Resultaten führten, zeigen jedoch im Gegensatze zu dieser Beobachtung, daß sicherlich auch hier keine so bedeutende Verschiebung des Wassermaximums gegenüber freiem Wasser vorhanden ist.

IV.

§ 11. Thoriumsulfat.

Thoriumsulfat $ThSO_4 \cdot 9H_2O$ (Fig. 23).

Neun gleichorientierte Schnitte parallel der Zwillingsebene (100) einiger Thoriumsulfatzwillinge wurden auf einer Glasplatte aufgekittet, so daß eine reflektierende Fläche von 12 cm^2 entstand, und im natürlichen Lichte untersucht, weil die Schnitte die Elastizitätsachsen nicht enthielten (eine die Achsenebene enthaltende Fläche wäre für unsere Beobachtungen zu klein gewesen). Die erhaltene Kurve ergab bei

$\lambda = 8{,}19\ \mu$ ein Reflexionsmaximum, das trotz des hohen Atomgewichtes des Thoriums keine erhebliche relative Verschiebung gegenüber den anderen Sulfaten zeigt.

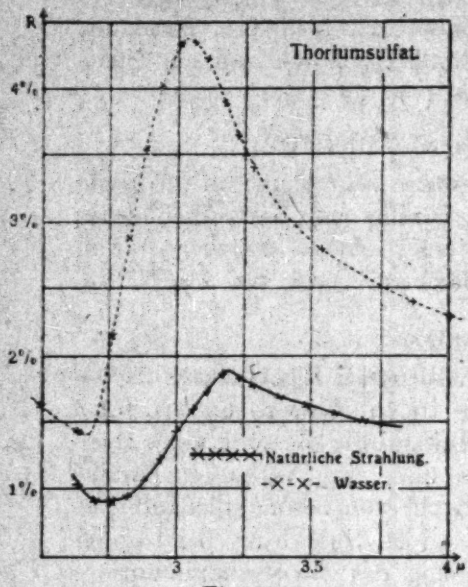


Fig. 23.

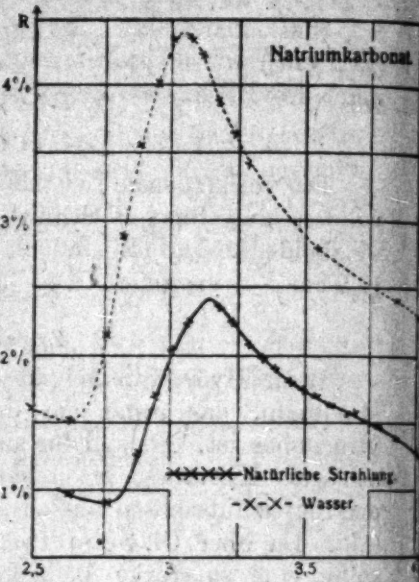


Fig. 24.

§ 12. Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Fig. 24).

Hr. Geheimrat Prof. Dr. Schenck aus Münster sandte mir liebenswürdigerweise einige große Sodakristalle, wofür ich mir auch an dieser Stelle erlauben möchte, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Wegen der großen Verwitterungstendenz der Kristalle mußte von vornherein auf die Untersuchung im polarisierten Lichte verzichtet werden, da schon im natürlichen Lichte die reflektierte Energie fast unmeßbar gering war. Da die Politur innerhalb 2 Stunden völlig verdarb, wurde der von Voigt und Hochgesang eben ausgeführte Schnitt parallel (010) unmittelbar vor jeder Messung von mir mit „Caput mortuum" auf Hochglanz poliert. Die übliche Messungsdauer von mindestens 6 Stunden mußte hier erheblich herabgesetzt werden: Die Sodaplatte wurde in den Strahlengang eingeschaltet und hintereinander bei jeder Wellenlänge nur ein Ausschlag gemessen, dann erst wurden

die entsprechenden Messungen mit Schwefel vorgenommen. Sieben solche Messungsreihen, von denen jede eine andere Wellenlänge zum Ausgangspunkte hatte, wurden ausgeführt. Das Resultat gibt Fig. 24. Das Reflexionsmaximum liegt bei $\lambda = 3{,}15\ \mu$. Von besonderem Werte wäre natürlich auch hier erst die Untersuchung im polarisierten Lichte, die Aufschluß über die Doppelbrechung geben würde, über deren Größe im Sichtbaren ich keinerlei Angaben habe finden können. Immerhin erscheint es mir von Interesse, daß — mögen die Eigenschwingungen parallel a, b und c auch recht kompliziert sein — im Mittel auch bei dem Carbonat nur eine geringe Verschiebung des Kristallwassermaximums gegen das des freien Wassers auftritt.

§ 18. Analcim.

Analcim $Na_4Al_4Si_9O_{26} \cdot 4H_2O$ (Fig. 25).

Da Analcim im kubischen Kristallsysteme kristallisiert, kam nur die Messung im natürlichen Lichte in Betracht. Ein

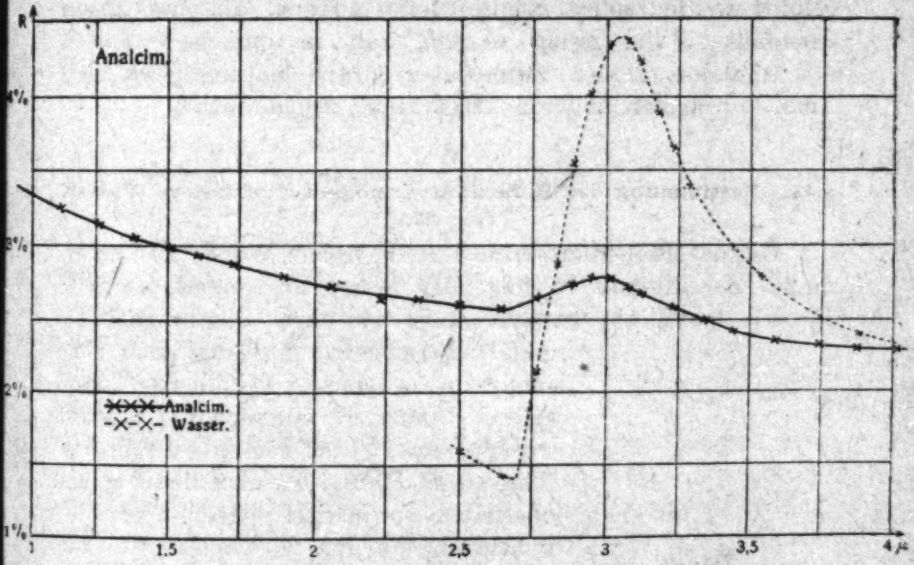


Fig. 25.

schöner Kristall (Seiseralp) von Krantz wurde so durchschnitten, daß eine ca. 9 cm² große Fläche untersucht werden konnte. Zwei Meßreihen wurden ausgeführt, die überein-

stimmend den in Fig. 25 dargestellten Verlauf des Reflexionsvermögens zeigten. Bei $\lambda = 2{,}99\ \mu$ liegt ein deutliches Maximum vom absoluten Betrage $R = 2{,}8$ Proz.

Die Untersuchung des Analcims schien mir deshalb von Interesse zu sein, weil in der Literatur[1]) vielfach die Zeolithe nicht zu den „Hydraten" gerechnet werden; verschiedene Autoren nehmen an, daß das Wasser hier nicht chemisch gebunden, sondern „als feste Lösung von Wasser in der anhydrischen Substanz enthalten ist". Vor kurzem sind auf Anregung von Hrn. Prof. Beutell im hiesigen mineralogischen Institute von G. Stoklossa[2]) Versuche angestellt worden, die entschieden für die chemische Bindung des Wassers in den Zeolithen sprechen. Ob die hier bei dem Analcim auftretende Verschiebung des Wassermaximums nach kleineren Wellenlängen dem Einfluß der chemischen Bindung des Wassers zuzuschreiben ist, müssen erst spätere Messungen entscheiden. Die Anordnung des H_2O im Raumgitter kann erst auf Grund von Untersuchungen, die an doppelbrechenden Zeolithen ausgeführt werden sollen, nachgewiesen werden. Bis jetzt kann jedenfalls so viel gesagt werden, daß das optische Verhalten des Analcims keinen zwingenden Grund dafür bietet, den Analcim von den anderen „Hydraten" zu trennen.

V.

§ 14. Bestimmung des Reflexionsvermögens von freiem Wasser. (Fig. 27.)

Um das Reflexionsvermögen von freiem Wasser zu finden, mußte der Aufbau in folgender Weise abgeändert werden: In dem parallelen Strahlengange zwischen Diaphragma D_1 und Drehtischchen, in dessen einer Fassung ein vorderseitig versilberter Planspiegel dauernd eingeschaltet blieb, wurden zwei vorderseitig versilberte Planspiegel P_1 und P_2 über der Wasseroberfläche so justiert, daß — wie die nebenstehende Fig. 26 zeigt — die auf P_1 auffallenden Strahlen unter möglichst kleinem Einfallswinkel auf die Wasseroberfläche auftrafen, von dort nach P_2 gelangten und dort so reflektiert wurden,

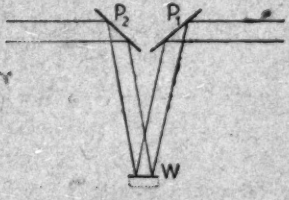


Fig. 26.

1) R. Marc, „Hydrate", Handwörterb. d. Naturwiss. 5. p. 330.
2) G. Stoklossa, Diss. Breslau 1917.

daß der Strahlengang der gleiche wie bei den vorhergehenden Messungen war. Ein rundes Glasgefäß — 3,4 cm hoch und mit einem Durchmesser von 7,5 cm — bis zum Rande mit destilliertem Wasser gefüllt, paßte eben in eine auf einem Tischchen aufsitzende Holzfassung und konnte durch einen Rahmen von denselben Dimensionen so ersetzt werden, daß die darin befestigte Vergleichssubstanz genau die gleiche Lage wie die Wasseroberfläche inne hatte. Das Tischchen wurde vermittelst dreier Fußschrauben horizontal gestellt. Eine Scheibe von der Größe der Wasseroberfläche konnte so auf die Holzfassung aufgesetzt werden, daß sie sich stets in derselben Stellung, 5 mm über der reflektierenden Fläche befand; die Scheibe war mit einem kreisrunden Ausschnitte von 2,6 cm Durchmesser versehen, so daß nur der mittelste Teil der Wasserfläche, von dem man annehmen durfte, daß er vollkommen eben war, zur Reflexion benutzt wurde. Um die Schwankungen des Wasserspiegels, die durch die kleinsten Erschütterungen hervorgerufen wurden, zu dämpfen, wurde der Boden des Gefäßes mit einer Schicht Glasperlen bedeckt.

Bei der ersten Messungsreihe wurde die Strahlung an Wasser reflektiert, bei einer zweiten an der auch bei den vorhergehenden Versuchen benutzten Schwefelplatte, bei einer dritten wieder an Wasser und bei der vierten an dem früher schon gemessenen Thalliumalaunkristall.

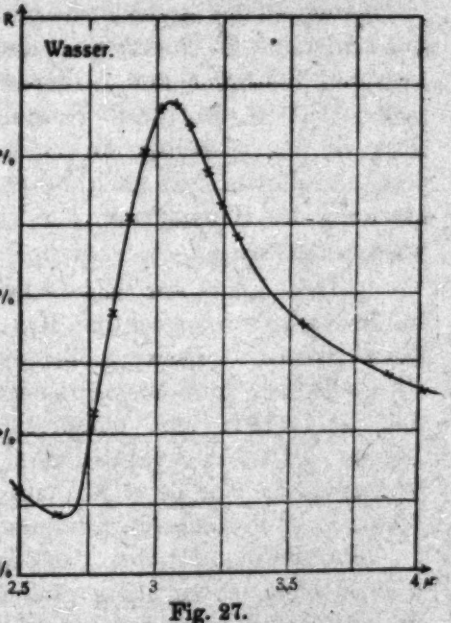


Fig. 27.

Die Ergebnisse der 1. und 2. und der 3. und 2. Reihe kombiniert, führten zu derselben Kurve für das Reflexionsvermögen des freien Wassers, die in den vorhergehenden Figuren miteingezeichnet ist (Fig. 27). Die aus der 4. und 2. Meßreihe berechnete Reflexionskurve des Thalliumalauns zeigte

vollkommen den gleichen Verlauf wie bei den früheren Untersuchungen (Fig. 6). Zur Kontrolle wurde noch aus den früher gefundenen Werten für das Reflexionsvermögen des Thalliumalauns und den Werten der 3. und 4. Messungsreihe die Wasserkurve berechnet: das Maximum lag völlig an derselben Stelle wie oben. Hierdurch dürfte die relative Verschiebung der Eigenschwingung des Kristallwassers gegen die des freien Wassers exakt bestimmt sein. Das Maximum liegt hier bei $\lambda = 3{,}07\ \mu$.

Anmerkung. Gehrts (Ann. d. Phys. 47. p. 1059. 1915) gibt einen etwas abweichenden Wert für λ an; da es aber bei den vorliegenden Untersuchungen nur darauf ankam, die relative Verschiebung des Reflexionsmaximums des Kristallwassers gegen das des freien Wassers zu bestimmen, so wurde davon abgesehen, den Grund für die Abweichung zu suchen.

§ 15. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Versuche ergeben, daß die H_2O-Gruppe im Raumgitter angeordnet ist, und bestätigen hierdurch die Resultate von Cl. Schaefer und M. Schubert.

Es wurde das Reflexionsvermögen von 9 isotropen Doppelsulfaten, von 2 einachsigen und 8 zweiachsigen Kristallhydraten bestimmt und gefunden: das Wasser der Kristallhydrate ist in isotropen Kristallen isotrop, in einachsigen zeigt es sich einachsig, in zweiachsigen entsprechend zweiachsig, und zwar tritt auch die positive oder negative Doppelbrechung des Kristalles an der Eigenschwingung des Kristallwassers hervor.

2. Die Lage der Eigenschwingung des Kristallwassers ist bei allen untersuchten Kristallhydraten gegen die des freien Wassers nach größeren Wellenlängen verschoben. Cl. Schaefer und M. Schubert wiesen schon darauf hin, daß Ångström eine entsprechende Verschiebung bei der Lösung der stark hydratisierten Salze $CaCl_2$ und $SrCl_2$ im Wasser fand. Nur beim Analcim war eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen vorhanden.

Der Betrag der bei den Kristallhydraten auftretenden Verschiebung ist um 0,1 μ größer als von Cl. Schaefer und M. Schubert angegeben wird. Das beruht darauf, daß dort die von Gehrts gefundene Kurve für das Reflexionsvermögen des Wassers zum Vergleich herangezogen worden ist, während

hier die mit der gleichen Apparatur ausgeführten eigenen Untersuchungen zugrunde gelegt wurden.

3. Der Einfluß der chemischen Bindung des Kristallwassers an das betreffende Atom oder den Atomkomplex macht sich beim Reflexionsmaximum bei 3 μ nicht in dem Maße geltend, daß die vorliegende Methode bis jetzt in Fällen, wo die Konstitution des Kristallhydrates experimentell nicht geprüft werden konnte, zu einer endgültigen Entscheidung geführt hat.

Eine relative Verschiebung des Wassermaximums bei dem Vergleich isomorpher, durch ihre Säure verschiedener Kristallhydrate tritt bei Nickelsulfat und Nickelselenat nicht auf; bei einem Vergleiche der Sulfate und ebenso der Doppelsulfate ist sie — wenn überhaupt merklich — so gering, daß ein Aufschluß über die Art der chemischen Bindung des H_2O nicht erzielt werden konnte. Nur bei den Alaunen liegt das Wassermaximum bei einer wesentlich größeren Wellenlänge; hier zeigt sich aber außerdem eine Verdoppelung des Maximums, die auch bei dem Wassermaximum bei 6 μ konstatiert wurde, deren Zustandekommen aber bis jetzt noch nicht einwandfrei geklärt ist. Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob auch in Lösungen von Alaunen, bei denen das Wasser am betreffenden Ion haften bleibt, diese Verdoppelung zu finden ist.

4. Die Messung des Reflexionsvermögens des Analcims läßt es aussichtsreich erscheinen, durch weitere Untersuchungen doppelbrechender Zeolithe der Frage, welche Rolle das Wasser in den Zeolithen spielt, auf physikalischem Wege näher zu kommen.

Anmerkung. Die vorliegende Arbeit wurde am 18. Dezember 1917 der Philosphischen Fakultät vorgelegt. Bevor sie gedruckt war, erschien die Arbeit von L. Vegard u. H. Schjelderup: „Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers“ (Ann. d. Phys. **54**. p. 146. 1917), die — wie Cl. Schaefer u. M. Schubert in ihren gleichnamigen Bemerkungen zu dieser Arbeit (Ann. d. Phys. **55**. p. 397. 1917) betonen — zu demselben Resultat führt wie die früher vorgenommenen Untersuchungen von Cl. Schaefer, M. Schubert und mir ergeben haben: „Das Wasser geht als Bestandteil des Raumgitters hinein, gerade wie die übrigen Bestandteile der Alaune.“

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institute der Kgl. Universität Breslau ausgeführt; sie schließt sich an

Untersuchungen von Hrn. Prof. Dr. Cl. Schaefer und Frl. Dr. M. Schubert an. Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Schaefer für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er mir stets in reichem Maße entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Durch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. O. Lummer habe ich während meiner Studienzeit so viele Anregungen erfahren, daß ich mir erlauben möchte, ihm dafür und für das mir jederzeit bewiesene liebenswürdige Interesse herzlichst zu danken.

Frl. Dr. M. Schubert danke ich für ihr stets kameradschaftliches Entgegenkommen.

(Eingegangen 17. August 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

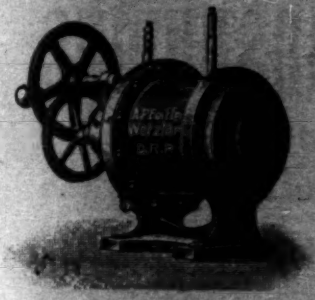
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

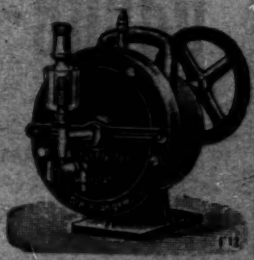
Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.



System Gaede, D. R. P. angemeldet

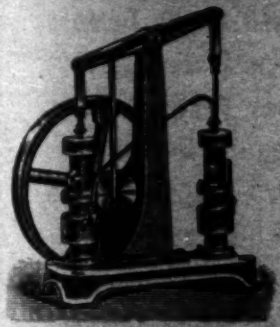


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.



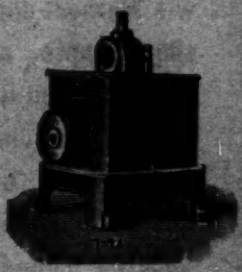
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

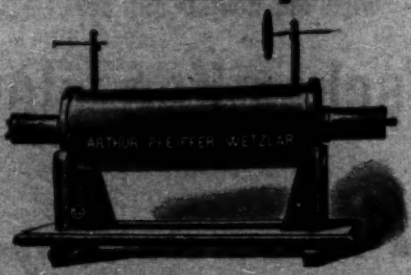
Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Léon Schames. Theorie der charakteristischen Kurven des homogenen Zustandsgebiets und ihr Zusammenhang mit der Thermodynamik adiabatischer Expansionen 321
2. W. Stenström. Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. *M*-Reihe 347
3. Adolf Smekal. Zur sogenannten I. Planckschen Quantentheorie. (Zur Quantentheorie des Paramagnetismus) 376

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 21.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Theorie der charakteristischen Kurven des homogenen Zustandsgebiets und ihr Zusammenhang mit der Thermodynamik adiabatischer Expansionen;*

von Léon Schames.

§ 1. Einleitung: Ziel und Überblick.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Untersuchung der *charakteristischen Kurven des homogenen Zustandsgebiets* begonnen; jetzt sollen dieselben von einem umfassenderen Standpunkt aus behandelt und vor allem ihre Theorie entwickelt werden (§ 3, 9). Ebenso wie die III. und IV. charakteristische Kurve mit der Drosselexpansion zusammenhängt, ist dies zwischen der V. und VI. und der Freiexpansion der Fall. Während aber die Thermodynamik der Drosselexpansion schon bekannt ist und diese hier nur in einer etwas anschaulicheren Weise, an Hand einer Figur, abgeleitet werden soll (§ 5), wird die Thermodynamik der Freiexpansion — in vollkommener Analogie zu ersterer — neu entwickelt (§ 6). Durch Einsetzen der thermodynamischen Beziehungen in die rein thermodynamische Zustandsgleichung einerseits (§ 7) erhält diese eine merkwürdig einfache Form, welche für die praktische Anwendung sehr geeignet ist, wenn die spezifischen Wärmen im Avogadroschen Zustand, sowie die Drossel- und Freiexpansionskurven bekannt sind. Andererseits erhält man aus den thermodynamischen Beziehungen durch Integration nach $1/T$ (§ 8) zwei Formen der Zustandsgleichung, welche uns zu zwei ganz neuen charakteristischen Kurven II. Art führen. Auf zwei weitere charakteristische Kurven III. Art (§ 10) soll hier nur hingewiesen werden, denn sie werden — wenigstens vorläufig — für das Gesamtziel, dem Problem der Zustands-

1) L. Schames, Elster und Geitel-Festschrift p. 287. 1915, im folgenden mit I bezeichnet.

gleichung, keine so große Bedeutung haben, wie diejenigen I. und II. Art.

Wenn auch in der vorliegenden Arbeit das genannte Gesamtziel auf Kosten der speziellen Fragen etwas in den Hintergrund tritt, so sind wir ihm doch sicherlich näher gekommen; dies hoffen wir in einer weiteren Arbeit bald zeigen zu können.

§ 2. Allgemeine Definition der charakteristischen Kurven und spezielle Definition derjenigen I. Art.

Definition I: Charakteristische Kurven sind solche, auf denen bestimmte Eigenschaften des Idealgasgesetzes erfüllt sind.

Definition II: Charakteristische Kurven I. Art sind solche, auf denen die Eigenschaften der drei Komponentgesetze des Idealgases erfüllt sind.

Es sind dies bekanntlich:

1. das Gesetz von Boyle,
2. das Gesetz von Gay-Lussac,
3. das Gesetz von Joule.

Da wir den größten Wert darauf legen, die weitgehende Parallelität, die sich uns im weiteren Verlauf ergibt, von vornherein scharf hervortreten zu lassen, so wollen wir die drei Komponentgesetze immer in gleicher Form betrachten.

Die *Differentialform* können wir entweder schreiben:

$$(1)\quad \begin{cases} \text{1. Boyle:} & \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{p}, & \text{[I]} \\ \text{2. Gay-Lussac:} & \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}, & \text{[III]} \\ \text{3. Joule:} & \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} & \text{[V]} \end{cases}$$

oder in der Form von Minimumsätzen:

$$(1a)\quad \begin{cases} \text{1. Boyle:} & \left(\frac{\partial pv}{\partial p}\right)_T = 0, & \text{[I]} \\ \text{2. Gay-Lussac:} & \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T = 0, & \text{[III]} \\ \text{3. Joule:} & \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0, & \text{[V]} \end{cases}$$

wobei J die Enthalpie, U die innere Energie bedeutet.

Die *Integralform* schreiben wir am bequemsten:

$$(2)\quad \begin{cases} \text{1. Boyle:} & \Delta(pv)_T = 0\,, & \text{[II]} \\ \text{2. Gay-Lussac:} & \Delta J_T = 0\,, & \text{[IV]} \\ \text{3. Joule:} & \Delta U_T = 0\,, & \text{[VI]} \end{cases}$$

wobei Δ die Differenz der Werte im betrachteten Punkt gegen den Avogadroschen Zustand ($p = 0$, $v = \infty$) bedeutet (vgl. auch § 5 und 6).

Nach Definition II nennen wir also den geometrischen Ort, auf welchem eine der Beziehungen (1) oder (2) erfüllt ist, eine charakteristische Kurve I. Art. Da die erste Kurve von (1) allgemein „Boyle-Kurve" genannt wird, so dürfte es konsequent sein, die beiden anderen „Gay-Lussac-" und „Joule-Kurve" zu nennen und zwar wollen wir die Gruppe (1) von der Gruppe (2) als „differentiale" bzw. als „integrale", Kurven unterscheiden.[1]) Es gibt also sechs charakteristische Kurven I. Art; am kürzesten bezeichnen wir sie mit den oben in eckiger Klammer beigesetzten römischen Ziffern.

§ 8. Theoretische Sätze über die charakteristischen Kurven I. Art.

Da die Gleichungen der Gruppen (1) und (2) für den Avogadroschen Zustand paarweise identisch werden, so folgt ohne weiteres

Satz 1: Im Avogadroschen Zustand beginnen die charakteristischen Kurven I. Art paarweise gemeinsam; diese Anfangspunkte nennen wir Boyle-Punkt B, Gay-Lussac-Punkt G und Joule-Punkt J.

Schreiben wir die Zustandsgleichung in Reihenentwicklung nach Kamerlingh-Onnes:

$$(3)\quad \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots,$$

1) Früher (l. c. I) hatten wir die integrale Boyle-Kurve aus leicht ersichtlichen Gründen „Idealkurve" genannt. Doch tritt bei der jetzt vorgeschlagenen Bezeichnung die Parallelität besser zutage. Außerdem waren früher die beiden „Gay-Lussac-Kurven" „Inversionskurven des Joule-Kelvin-Effekts" genannt worden. Da, wie wir weiter sehen werden (§ 6), auch die „Joule-Kurven" Inversionskurven sind, und zwar solche der freien, adiabatischen Expansion, so dürfte die jetzt vorgeschlagene Bezeichnung jedenfalls die einfachere sein.

so sind die Bedingungen

$$(4)\quad \begin{cases} \text{für den Boyle-Punkt:} & B = 0\,, \\ \text{für den Gay-Lussac-Punkt:} & \dfrac{dB}{dT} = \dfrac{B}{T}\,, \\ \text{für den Joule-Punkt:} & \dfrac{dB}{dT} = 0\,. \end{cases}$$

Wir fragen jetzt, ob sich weitere Schnittpunkte der charakteristischen Kurven allgemein theoretisch behandeln lassen? Dies ist tatsächlich der Fall. Für die II. charakteristische Kurve können wir nach (2) in anderer Form auch schreiben:

$$pv = RT\,,$$

und wir wollen diese Kurve zuerst im p, T-Diagramm der rein schematischen Fig. 1 betrachten. Auf ihr hat p *jedenfalls* ein Maximum in M, *vielleicht* auch, wenn sie etwa über N verläuft, ein Minimum in O. Für diese ausgezeichneten Punkte muß also sein

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{II}} = 0 = \frac{R}{v} - \frac{RT}{v^2}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\text{II}}.$$

Da also hierbei $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{II}} = 0$, so muß

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\text{II}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

so daß also in den ausgezeichneten Punkten die Beziehung gilt:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0\,.$$

Diese Beziehung ist aber nach (1) gerade die Bedingung für die III. charakteristische Kurve, so daß also M ein Schnittpunkt der II. und III. charakteristischen Kurve ist. Der Nullpunkt O hingegen kann kein Punkt der III. charakteristischen Kurve sein, denn hier ist ja

$$(5)\qquad \lim_{T=0}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = -v_0\,,$$

also nicht Null, so daß also auch hier p das fragliche Minimum nicht besitzt. Die Kurve II kann also nicht etwa von M über N nach O verlaufen, sondern etwa über Q. Einstweilen können wir aufstellen:

Satz 2: Die II. und III. charakteristische Kurve schneiden sich einmal, und zwar im Druckmaximum der ersteren.

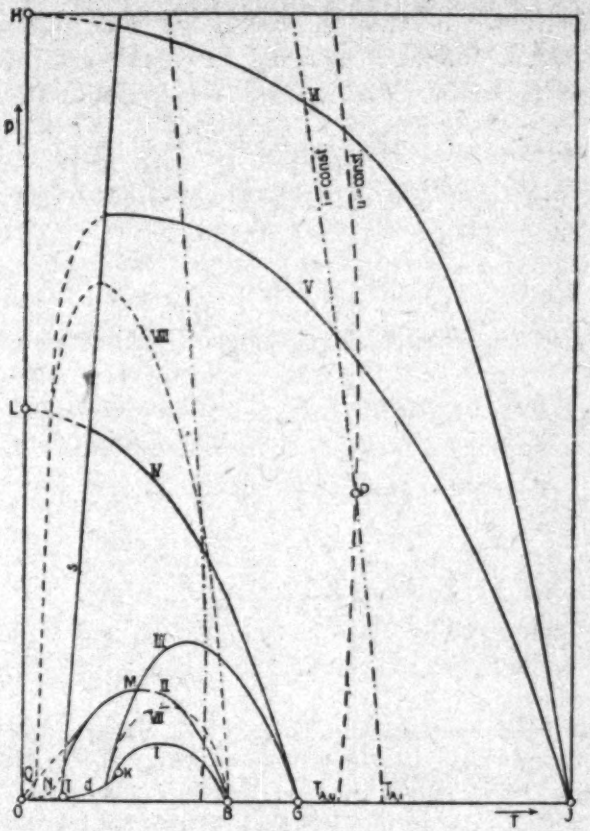


Fig. 1.

Wegen der Parallelität ist für die II. und V. charakteristische Kurve ein ähnliches Resultat zu erwarten. Ganz analog zu oben bilden wir

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{II} = 0 = \frac{R}{p} - \frac{RT}{p^2}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{II}.$$

Da also v hierbei ein Minimum oder Maximum hat, so muß

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{II} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

so daß in diesen ausgezeichneten Punkten

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0$$

gilt, welches aber nach (1) die Bedingung für die V. charakteristische Kurve ist. Im Gegensatz zu oben müssen hier aber beide möglichen Schnittpunkte auch wirklich auftreten.[1]) Einerseits gehört der Nullpunkt O beiden Kurven an[2]), ist also ein Schnittpunkt, andererseits muß die V. charakteristische Kurve mit verschwindendem Differentialquotienten enden[3]):

$$\lim_{T=0}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\mathrm{V}} = 0\,,$$

während das nach oben für die II. charakteristische Kurve nicht der Fall ist:

$$\lim_{T=0}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\mathrm{II}} \neq 0\,,$$

so daß also ein zweiter Schnittpunkt Q auftreten muß. Es gilt also

Satz 3: Die II. und V. charakteristische Kurve schneiden sich zweimal, und zwar im Dichtemaximum und -minimum der ersteren.

Da der zweite Schnittpunkt gleichzeitig der Endpunkt ist, so gilt auch

Satz 3a: Die II. und V. charakteristische Kurve enden gemeinsam im Nullpunkt ($T = 0$, $p = 0$, $d = d_0$).

Für die normalen Substanzen fallen Q und O sehr nahe zusammen, der Druck in Q ist praktisch gleich dem betreffenden

---

1) Sie fallen aber zusammen, wenn die V. charakteristische Kurve für tiefe Temperaturen mit $T = 0$ identisch wird (vgl. den Nachtrag).

2) Daß der Nullpunkt ein Punkt der V. charakteristischen Kurve ist, d. h. $T\frac{\partial p}{\partial T} - p = 0$, ist ein Resultat, zu welchem auf anderem Wege auch P. Debye gelangte (Vortr. über d. kin. Theorie d. Materie, Göttingen 1914, p. 36).

3) Es ist dies der Fall, weil auf der V. charakteristischen Kurve:

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\,,$$

also:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\mathrm{V}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T\frac{\partial^2 p}{\partial T_v\,\partial T_{\mathrm{V}}}\,.$$

Da für $T = 0$ das letzte Glied verschwindet, ist hier also

$$\left(\frac{dp}{\partial T}\right)_{\mathrm{V}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\,,$$

was nur der Fall sein kann, wenn $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\mathrm{V}} = 0$ ist, was zu beweisen war.

Dampfdruck (~ 0). Letzteres gilt auch für die anormalen, wie Wasser, aber hier fallen die beiden Punkte weit auseinander, weil es die Temperaturen tun. Wir müssen hiernach schließen: *die normalen und die anormalen Flüssigkeiten unterscheiden sich nicht etwa durch die Nichtexistenz oder Existenz eines Dichtemaximums, wie bisher angenommen, sondern dadurch, daß einmal das Dichtemaximum erst sehr nahe beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, das andere Mal bei gewöhnlichen Temperaturen auftritt.*[1]) Von diesem Standpunkt aus ist das Auftreten des Dichtemaximums des Heliums bei etwa 2,2° abs., dem also praktisch (schematisch) der Punkt Q entspricht, kein Ausnahmefall mehr, sondern für alle Substanzen streng theoretisch zu erwarten, dies allerdings natürlich nur unter der Voraussetzung[2]), daß die V. charakteristische Kurve den diskutierten Verlauf hat (vgl. jedoch den Nachtrag).

Was das Ende der III. charakteristischen Kurve, und dann erst recht der I., anbelangt, so kann dies einerseits nach (5) für $p = 0$ nur bei $T > 0$, andererseits aber $T < T_k$ liegen. Sie werden also im homogenen Gebiet entweder in die Dampfdrucklinie d oder in besonderen Fällen in die Schmelzdrucklinie s münden. Im metastabilen Gebiet haben sie für uns weiter kein Interesse, während das bei den übrigen charakteristischen Kurven, die wir in diesem Gebiet punktiert haben, wegen ihrer wichtigen theoretischen Beziehungen wohl der Fall ist.

Es bleibt jetzt noch der Endpunkt der IV. und VI. charakteristischen Kurve zu betrachten. Die rein thermodynamische Zustandsgleichung [l. c. I und weiter unten Gleichung (24)] liefert für diese aus ihren Bestimmungsgleichungen (2):

$$\lim_{T=0} (p\,v)_{\mathrm{IV}} = \lim_{T=0} \Delta U_{\mathrm{IV}},$$

$$\lim_{T=0} (p\,v)_{\mathrm{VI}} = \lim_{T=0} \Delta J_{\mathrm{VI}}.$$

1) Es bleibt jedoch insofern noch ein weiterer Unterschied bestehen, als für Substanzen wie H_2O die V. charakteristische Kurve einen Punkt $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\mathrm{V}} = \infty$ hat und im weiteren Verlauf durch das Gebiet negativer Drucke geht.

2) Eine weitere — stillschweigende — Voraussetzung ist, daß das Idealgesetz bis $T = 0$ gültig bleibt.

Bei der Betrachtung des ersten Punktes können wir für einen Augenblick den Körper als inkompressibel für $T = 0$ annehmen, dann wäre exakt $\lim_{T=0} \Delta U_{IV} = L_0$ (Verdampfungswärme im absoluten Nullpunkt), und es wäre mithin für den Endpunkt L der integralen Gay-Lussac-Kurve:

$$\lim_{T=0} p_{IV} = \frac{L_0}{v_0}, \tag{6}$$

wobei v_0 zur Abkürzung für $\lim_{T=0,\, p=0} v$ steht. Da jedoch der Körper tatsächlich bei $T = 0$ noch kompressibel ist, so ist einerseits $\lim_{T=0} \Delta U_{IV} < L_0$, andererseits aber auch $v_{0IV} < v_0$, so daß sich diese beiden Korrektionen wenigstens zum Teil aufheben werden und die Beziehung (6) mithin wenigstens sehr angenähert erfüllt sein wird (vgl. § 4).

Der Endpunkt der integralen Joule-Kurve läßt sich nicht so gut festlegen. Aus der im großen und ganzen geltenden Analogie zwischen der IV. und VI. Kurve können wir nur schätzen

$$\lim_{T=0} (p\,v)_{IV} \sim \frac{T_J}{T_G} \lim_{T=0} (p\,v). \tag{7}$$

Zusammenfassend können wir sagen:

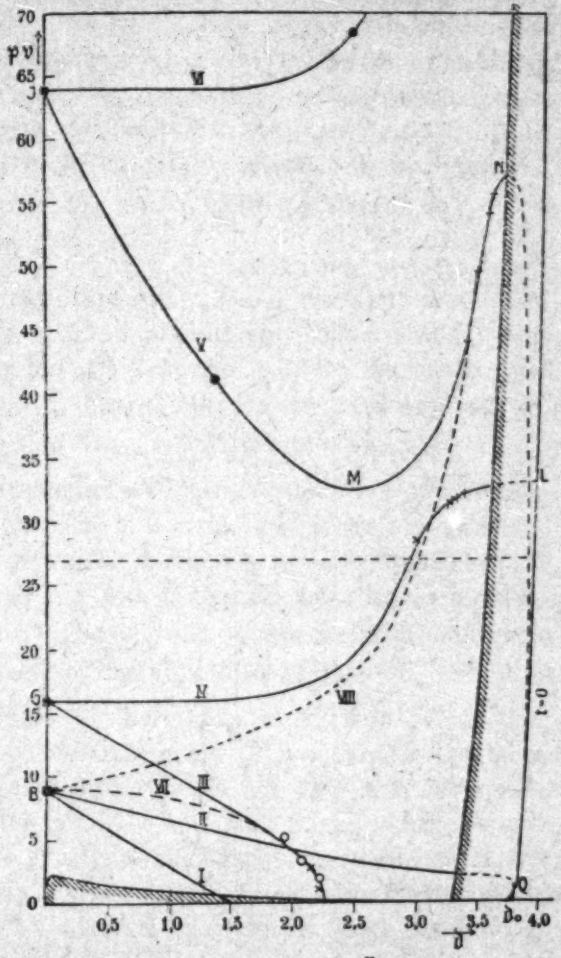
Satz 4: Die I. und III. charakteristische Kurve münden im allgemeinen in die Dampfdruckkurve; im metastabilen Gebiet enden die II. und V. im absoluten Nullpunkt (Satz 3a), der Endpunkt der IV. ist durch L_0 [nach (6)] sehr angenähert bestimmt und der Endpunkt der VI. schließlich nur durch Analogieschluß (7) zu schätzen. Die IV., V. und VI. charakteristischen Kurven enden mit verschwindendem Differentialquotienten.

§ 4. Empirische Resultate über die charakterischen Kurven I. Art.

Die ersten vier charakteristischen Kurven haben wir — hauptsächlich im $p\,v, b$-Diagramm (l. c. I) und im p, t-Diagramm [1]) — einerseits aus der van der Waalschen Zustandsgleichung, andererseits aus dem reichlich vorliegenden empi-

1) L. Schames, Phys. Zeitschr. 18. p. 30. 1917 im folgenden mit II bezeichnet.

rischen Isothermenmaterial abgeleitet. Dabei war jedoch bei der Tangentenkonstruktion für die differentiale Gay-Lussac-Kurve ein, allerdings erst bei größeren Dichten fühlbarer,



o Kohlensäure nach Amagat × Äthyläther nach Mack
• Wasserstoff „ „ + „ „ Bridgman

Fig. 2.

Fehler unterlaufen. Während diese Kurve früher nach dem Endpunkt $\mathfrak{d} = \mathfrak{R}$ hinzuzielen schien, strebt sie in Wirklichkeit nach dem Endpunkt $\mathfrak{d} \sim 2{,}25$, wie dies Fig. 2 nach den Isothermen Amagats für CO_2 und Macks[1]) für Äther veran-

1) E. Mack, Compt. rend. 132. p. 594.

schaulicht. Es tritt also ein Schnittpunkt der II. und III. charakteristischen Kurve auf in Übereinstimmung mit unserem theoretischen Satz 2.[1])

Die IV. charakteristische Kurve war früher nur bis $pv = 27$ (gestrichelte Linie der Figur) verfolgt worden. Aus den Beobachtungen Macks extrapolieren wir jetzt einen Punkt bei 204,2° C., aus denjenigen Bridgmans[2]) intrapolieren wir (ebenfalls für Äther) die Punkte für 80, 60, 40 und 20° C. Wir finden so empirisch für Äther:

$$\lim_{t=0} (pv)_{IV} = 33{,}0,$$

wobei wir die Kurve — analog wie in Fig. 1 — im metastabilen Gebiet bis L punktiert haben. (Die Stabilitätsgrenzen des homogenen Gebiets haben wir in Fig. 2 durch Schraffur hervorgehoben.) Benutzen wir nun diesen Wert, um nach Beziehung (6) L_0 zu berechnen, so erhalten wir:

$$L_0 = 8030 \text{ cal./Mol.}$$

Der obigen Herleitung nach wird dieser Wert nur angenähert richtig sein; er stimmt jedoch mit dem von Mündel[3]) aus den Dampfdrucken abgeleiteten 7844 genügend überein. Im T,p-Diagramm liegt demnach der Endpunkt der IV. charakteristischen Kurve für Äther:

$$\text{bei } T = 0,\ p = 4650 \text{ kg/qcm}.$$

Was nun die V. und VI. charakteristische Kurve anbetrifft, so hatten wir früher (l. c. I) deren Existenz bezweifelt. Wenn auch den von Amagat für H_2 veröffentlichten Zahlen gegenüber, wie wir früher ausführten, dieser Zweifel gewiß nicht unbegründet war, so will es uns jetzt doch scheinen, daß einerseits die sehr genauen Messungen und Rechnungen Bridgmans (l. c.) an der Existenz dieser Kurven kaum mehr Zweifel aufkommen lassen. Von 13 untersuchten Flüssigkeiten fand Bridgman in seinem Beobachtungsgebiet von 20—80° C. und 0—12000 kg/qcm für 12 ausgesprochene Minima der inneren

1) Dementsprechend sind die früher gegebenen empirischen Gleichungen für die II. und III. Kurve (l. c. II) etwas zu korrigieren.

2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Ac. of Arts and Sciences XLIX. Nr. 1. 1913.

3) C. F. Mündel, Zeitschr. f. phys. Chem. 85. p. 464. 1913.

Energie, für einige Isothermen sogar mehrere Minima, worauf wir gleich zurückkommen wollen, so daß also die V. charakteristische Kurve sicher existiert. Andererseits war für He durch die Bestimmungen sowohl von Kamerlingh-Onnes [1]) als auch von Holborn und Schultze [2]) bekannt, daß B ein Maximum aufweist, daß also nach (4) der Joule-Punkt existiert. Beides zusammengenommen scheint also empirisch zu bestätigen, daß für alle Substanzen die V. (und mithin auch die VI.) charakteristische Kurve existiert, und daß also allgemein die Voraussetzung für die theoretische Schlußfolgerung des vorigen Paragraphen erfüllt ist.

Die graphisch bestimmte Joule-Temperatur des He verhält sich zu seiner Boyle-Temperatur:

$$\frac{T_J}{T_B} \sim \frac{136}{19{,}2} \sim 7{,}1\,.$$

Dies Verhältnis darf, wenigstens in erster Annäherung [3]), für alle Substanzen verallgemeinert werden, so daß man, ausgehend von einem Boyle-Punkt $(\mathfrak{p}\,\mathfrak{v})_B = 9$ den Joule-Punkt [4]) bei $(\mathfrak{p}\,\mathfrak{v})_J = 64$ hat, wie wir das in Fig. 2 wiedergeben.

Nach Satz 3a muß es die Tendenz der V. charakteristischen Kurve sein, mit abnehmender Temperatur zum Nullpunkt $\mathfrak{t} = 0$, $\mathfrak{p} = 0$, $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0$ hinzustreben. Der empirische Wert für H_2 nach Amagat [5]) ($p = 730$ Atm., $v = 0{,}00206$), der aber

---

1) H. Kamerlingh-Onnes, Versl. Ak. Wet. Amst. 16. p. 495. 815. 1907.

2) L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. 47. p. 1089. 1915.

3) Aus den kritischen Größen des He, sowie aus der Neubestimmung derjenigen des H_2 (c. nach S. Weber, Ann. d. Phys. 54. p. 459. 1917) folgt, daß das Korrespondenzgesetz für diese Stoffe selbst im Avogadroschen Zustand nicht so einfach ist, als es sich für die übrigen aus der früheren Arbeit (l. c. I) ergab. Diese beiden Stoffe weichen von den übrigen vielmehr im entgegengesetzten Sinne ab, als die assoziierten, was mittels „Deviationsfunktionen" berücksichtigt werden muß.

4) Wenn auch, wie oben auseinandergesetzt, die V. charakteristische Kurve für alle Substanzen existiert, ist es doch von hier aus noch nicht ganz sicher, ob auch der Joule-Punkt für alle Substanzen — wie für He — im Endlichen auftritt.

5) E. H. Amagat, Compt. rend. 118. p. 326. 1894.

wegen der Vernachlässigung von $\frac{\partial^3 p}{\partial T^3}$ keinen Anspruch auf große Genauigkeit hat, sowie diejenigen von Bridgman für Äther, die jedenfalls viel genauer sind, zeigen, daß die V. charakteristische Kurve im betrachteten Diagramm ein Minimum M und ein Maximum N aufweisen muß. Der Äther erweist sich hierbei noch insofern als einfach, als seine Isothermen nur je ein einziges Minimum von U aufweisen. Das oben bereits erwähnte mehrfache Minimum von U läßt sich theoretisch nur so erklären, daß wir es bei diesen weniger einfachen Substanzen mit einer Schleifenbildung der V. charakteristischen Kurve in der Nähe von N zu tun haben; es muß daher auch mit der Möglichkeit einer Spitze in N gerechnet werden, einem Fall, der bei Wasser tatsächlich aufzutreten scheint, und der auch bei Äther nicht ausgeschlossen ist (vgl. Fig. 2). Als empirische Regel scheint zu gelten, daß die Schmelzdrucklinie durch das Maximum der V. charakteristischen Kurve geht (vgl. Figg. 1 und 2). Im metastabilen Gebiet fällt die V. charakteristische Kurve dann schnell auf ihren theoretischen Endwert. Um auch hier den doppelten Schnittpunkt (Satz 3) mit der II. charakteristischen Kurve zeigen zu können, haben wir die sonst maßstäbliche Fig. 2 in der Gegend des theoretisch wichtigen, im vorigen Paragraphen abgeleiteten Dichtemaximums in Q schematisch stark übertreiben müssen, da im richtigen Maßstab der Figur Q und O praktisch ganz mit der Nullinie zusammenfallen.

Bemerken wollen wir noch, daß die Bedingung der V. charakteristischen Kurve die thermodynamisch differential definierte Attraktionsgröße [1]) $\hat{a} = 0$ gibt, wobei:

$$\hat{a} = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] v^2 \tag{8}$$

während die thermodynamisch integral definierte Attraktionsgröße $\hat{\hat{a}}$:

$$\hat{\hat{a}} = v \int_v^\infty \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv_T \tag{9}$$

auf der VI. charakteristischen Kurve Null wird.

1) M. Reinganum, Phys. Zeitschr. 2. p. 243. 1901.

Mittels der letzteren Beziehung finden wir durch graphische Integration aus den Amagatschen Zahlen einen Punkt der VI. charakteristischen Kurve bei $p = 2200$ Atm., $v = 0{,}001\,14$. Von diesem Amagatschen Punkt gilt dasselbe wie von dem vorigen.

In Parallelität mit der IV. dürfen wir erwarten, daß die VI. Kurve anfänglich nahe horizontal verläuft, um sich dann stark nach oben zu biegen, wie wir das in der Figur angedeutet haben. Bleibt die Parallelität auch weiter bestehen, so können wir mittels (7) den Endpunkt der VI. charakteristischen Kurve bei $\mathfrak{p} \sim 530$ ($\mathfrak{v} \sim 1/4$) schätzen, d. h. also bei $p \sim 19\,500$ kg/qcm. Die Messungen Bridgmans gehen nur bis 12 000 kg/qcm, aber sie lassen doch ersehen, daß sich ihnen dieser Grenzwert zwanglos anschließt.

§ 5. Thermodynamik der Drosselexpansion und ihr Zusammenhang mit den Gay-Lussac-Kurven.

Von der Kelvinschen Grundgleichung für den differentialen Kühleffekt ausgehend:

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = \frac{A}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right], \tag{10}$$

wobei A das mechanische Wärmeäquivalent ist, bietet es keine Schwierigkeit, die vollständigen thermodynamischen Beziehungen der Drosselexpansion abzuleiten, wie dies Plank[1]) unlängst getan hat, und wie hier auf einem etwas anderen Weg geschehen soll.

Integration von (10) entlang der Isenthalpen (Drosselkurve)[2]) ergibt:

$$\int_{T_A}^{T} c_p\, dT_J = A\int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp_J \tag{11}$$

und die integrale Abkühlung bis zum Avogadroschen Zustand (daher der Index A) wird:

$$\Delta T_J = T - T_A = A\int_0^p \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\, dp_J. \tag{12}$$

1) R. Plank, Phys. Zeitschr. 17. p. 521. 1916.

2) Die bei der Integration konstant zu haltende Größe haben wir dem Differential als Index beigesetzt.

Dies Integral längs der Isenthalpen steht mit dem betreffenden Integral längs der Isothermen in einem einfachen Zusammenhang, was man sehr anschaulich aus der schematischen Fig. 3 erkennt. Wählen wir hier $x = p$ und $y = J$, so stellt PA die integrale Abkühlung beim Drosselvorgang bis zum Avogadroschen Zustand ($x_A = p_A = 0$), also ΔT_J vor, während PB die isotherme Änderung der Enthalpie ΔJ_T ist. In dem betrachteten Interval (T bis T_A) sei c_{pA} konstant, also AB eine Gerade; dann ist:

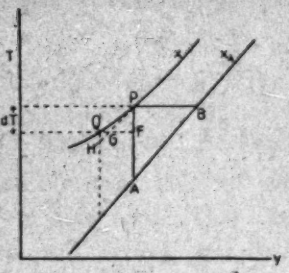


Fig. 3.

$$PA = \frac{PB}{c_{pA}}$$

also:

$$(13)\qquad \int_0^p \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\, dp_J = \frac{1}{c_{pA}} \int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - v\right] dp_T .$$

In (12) eingesetzt, ergiebt dies:

$$(14)\qquad \Delta T_J = \frac{A}{c_{pA}} \int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp_T = \frac{\Delta J_T}{c_{pA}} .$$

Nach (10) und (14) stehen die beiden Gay-Lussac-Kurven also mit der Drosselexpansion in direktem Zusammenhang, indem auf der differentialen α, auf der integralen ΔT_J Null ist, woher ja ihre gebräuchliche Bezeichnung „Inversionskurven des Joule-Kelvin-Effekts“ stammt.

Betrachten wir weiter in Fig. 3 eine differentiale Änderung (punktiert) und ziehen durch P die Parallele PH zu AB, so verhält sich:

$$QH : PF = QG : GF.$$

Nun ist einerseits:

$$GF = c_{pA}\, dT$$

und:

$$QG = QF - GF = (c_p - c_{pA})\, dT,$$

andererseits ist:

$$\frac{QH}{PF} = -\left(\frac{\partial \Delta T_J}{\partial T}\right)_p,$$

das Minuszeichen rührt daher, weil wir hier immer die „Abkühlung" betrachten — so daß auf diesem Wege die Lindesche[1]) Gleichung folgt:

$$\frac{c_p}{c_{pA}} = 1 - \left(\frac{\partial \Delta T_J}{\partial T}\right)_p . \tag{15}$$

Schließlich folgt aus (10) durch partielle Differentiation nach T (vgl. Plank, l. c.):

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_J$$

oder integriert:

$$\ln \frac{c_p}{c_{pA}} = -\int_0^p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p dp_J . \tag{16}$$

Da diese Gleichung schon von Kirchhoff[2]) — allerdings nur für eine spezielle Funktion — abgeleitet wurde, so möchten wir für sie an Stelle der bisher gewählten die Bezeichnung Kirchhoff-Davissche Gleichung in Vorschlag bringen.

§ 6. Thermodynamik der freien, adiabatischen Expansion und ihr Zusammenhang mit den Joule-Kurven.

Während die thermodynamischen Beziehungen des vorigen Paragraphen bekannt sind, und höchstens die geometrische Ableitung neu ist, kommen wir jetzt zu ganz analogen Beziehungen, die aber in der Literatur noch nicht erwähnt zu sein scheinen.

Bei der *freien, adiabatischen Expansion* wird keine äußere Arbeit geleistet, also:

$$dA = 0,$$

und da bei adiabatischem Prozeß ja allgemein:

$$dA = dU,$$

so ist also auch:

$$dU = 0$$

---

1) C. v. Linde, Sitzungsber. d. bayr. Ak., math.-phys. Kl., 27. p. 485. 1897.

2) G. Kirchhoff, Vorl. über die Theorie der Wärme. Leipzig 1894. p. 87.

oder in Worten: *Die freie, adiabatische Expansion verläuft also isenergisch.* Die dabei auftretende differentiale Abkühlung β beziehen wir — um in strenger Parallelität mit oben bleiben zu können — auf die Dichte $d = \frac{1}{v}$, so daß also:

$$\beta = \left(\frac{\partial T}{\partial d}\right)_U = \frac{A}{c_v}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]v^2 \tag{17}$$

oder mittels (8) bequemer geschrieben:

$$\beta = \hat{a}\frac{A}{c_v}. \tag{17a}$$

Integration entlang der Isenergen ergibt:

$$\int_{T_A}^{T} c_v\, dT_U = A\int_0^d \hat{a}\, d\, d_U \tag{18}$$

und die integrale Abkühlung bis zum Avogadroschen Zustand wird also:

$$\Delta T_U = A\int_0^d \frac{\hat{a}\, d\, d_U}{c_v}. \tag{19}$$

In Fig. 3 wählen wir jetzt $x = d$ (also $x_A = d_A = 0$) und $y = U$, dann ist:

$$\int_0^d \frac{\hat{a}}{c_v}\, d\, d_U = \frac{1}{c_{vA}}\int_0^d \acute{a}\, d\, d_T. \tag{20}$$

In (19) eingesetzt, ergibt dies:

$$\Delta T_U = \frac{A}{c_{vA}}\int_0^d \hat{a}\, d\, d_T = \frac{\Delta U_T}{c_{vA}}. \tag{21}$$

Nach (17) und (21) stehen also die beiden Joule-Kurven mit der Freiexpansion in direktem Zusammenhang, indem auf der differentialen β, auf der integralen ΔT_U Null ist, so daß wir diese Kurven auch als „Inversionskurven der adiabatischen, freien Expansion" bezeichnen können.

Aus Fig. (3) ergibt sich dann weiter die der Lindeschen Gleichung vollkommen analoge:

$$\frac{c_v}{c_{vA}} = 1 - \left(\frac{\partial \Delta T_U}{\partial T}\right)_d \tag{22}$$

und schließlich die der Kirchhoff-Davisschen analoge:

$$\ln \frac{c_v}{c_{vA}} = -\int_0^d \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_d d d_U . \tag{23}$$

§ 7. Entwicklung der rein thermodynamischen Zustandsgleichung.

Früher (l. c. I) hatten wir die rein thermodynamische Zustandsgleichung etwas umständlich abgeleitet; sie ergibt sich einfach durch Subtraktion der thermodynamischen Definitionsgleichungen für die Enthalpie und die innere Energie:

$$J = \int_0^T c_{pA}\, dT - A\int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp_T + L_0{}^{1}),$$

$$U = \int_0^T c_{vA}\, dT + A\int_\infty^v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p - p\right] dv_T + L_0{}^{1}),$$

$$J - U = pv = \frac{RT}{m} - A\int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp_T - A\int_\infty^v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv_T . \tag{24}$$

Jetzt erhalten wir hieraus durch Einsetzen von (14) und (21):

$$pv = \frac{RT}{m} - c_{pA}\,\Delta T_J + c_{vA}\,\Delta T_U , \tag{25}$$

wobei — wie schon oben bemerkt — vorausgesetzt ist, daß von der Anfangstemperatur T bis zu den Endtemperaturen $T_{A,J}$ bzw. $T_{A,U}$ die spezifischen Wärmen im Avogadroschen Zustand konstant sind. Würde diese Voraussetzung bis $T = 0$ ausgedehnt werden dürfen, so wäre:

$$pv = c_{pA}(T - \Delta T_J) - c_{vA}(T - \Delta T_U) = c_{pA}\,T_{A,J} - c_{vA}\,T_{A,U} .$$

Da diese erweiterte Voraussetzung aber im allgemeinen nicht statthaft ist, so wird statt letzterer Gleichung allgemeiner zu setzen sein:

$$\boxed{pv = \int_0^{T_{A,J}} c_{pA}\, dT - \int_0^{T_{A,U}} c_{vA}\, dT} , \tag{26}$$

1) Diese Integrationskonstante wird meistens unbestimmt gelassen; geht man von J bzw. U des flüssigen Zustands für $T = 0$ aus, so sieht man ohne weiteres, daß ihr alsdann der im Text gegebene Wert zukommt.

Diese sonderbar einfache Form der rein thermodynamischen Zustandsgleichung enthält also nur die spezifischen Wärmen im Avogadroschen Zustand und die Endtemperaturen, die bei der Drossel- bzw. der Freiexpansion — beidesmal bis zum Avogadroschen Zustand — erreicht werden. Man überzeugt sich leicht, daß das Idealgasgesetz, wie es sein muß, als Grenzgleichung hervorgeht, denn für dieses sind ja beide Abkühlungen Null, so daß dabei $T_{A,J} = T_{A,U} = T$ wird.

Praktisch sehr bequem wird Gleichung (26) bzw. (25), wenn außer den spezifischen Wärmen im Avogadroschen Zustand die Drosselkurven (J = konst.) und die Freiexpansionskurven (U = konst.) gegeben sind. Ein p, T-Diagramm mit Drossel- und Freiexpansionskurven wäre also einerseits zur Berechnung von v, andererseits aber auch für andere — vorwiegend technische — Probleme[1]) sehr zweckmäßig, und es liegen ausreichend experimentelle Daten vor, ein solches zu konstruieren. Um seine Benutzung zu veranschaulichen, haben wir in unserer schematischen Fig. 1 für den Punkt P mit den Koordinaten p, T die Drosselkurve strichpunktiert und die Freiexpansionskurve gestrichelt wiedergegeben; deren Fußpunkte sind also $T_{A,J}$ bzw. $T_{A,U}$, und man braucht dann nur die Differenzen letzterer gegen T zu nehmen, um v zu berechnen.

§ 8. Zwei andere Formen der Zustandsgleichung und hieraus folgende Definition zweier charakteristischer Kurven II. Art.

Plank (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß man aus der integralen Abkühlung bei der Drosselexpansion, ΔT_J, folgende Zustandsgleichung ableiten kann:

$$\frac{v}{T} = -\frac{c_{p\,A}}{A}\int_{T=\infty}^{T}\left(\frac{\partial\,\Delta T_J}{\partial p}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right)_p + f(p)\,, \tag{27}$$

wobei wir hier die äußere Form etwas vereinfacht und präzisiert haben. Mit anderen Worten heißt das: Kennt man die integrale Abkühlung ΔT_J, so kennt man durch deren partielle Differentiation nach p — nach Gleichung (14) — auch $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v$

1) Vor allem auch wegen der Möglichkeit, aus einem solchen Diagramm direkt die differentialen und integralen Abkühlungen entnehmen zu können.

und hieraus durch Integration nach $1/T$ entlang der Isobaren auch v/T bis auf eine Integrationskonstante $f(p)$.

Ganz analog kann man nun auch aus der integralen Abkühlung bei der Freiexpansion, ΔT_U, eine weitere Zustandsgleichung ableiten, nämlich durch partielle Differentiation von (21) nach d und darauffolgende Integration nach $1/T$:

$$\frac{p}{T} = -\frac{c_{vA}}{A}\int_{T=\infty}^{T}\left(\frac{\partial \Delta T_U}{\partial d}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right)_d + f(d)\,. \tag{28}$$

Mit anderen Worten: Kennt man (aus ΔT_U oder aus anderen Beziehungen) $\hat{a}$, so kann man durch Integration nach $1/T$ entlang der Isochoren p/T berechnen, bis auf eine Integrationskonstante $f(d)$.

Die Zustandsgleichungen (27) und (28) vereinfachen sich in den ausgezeichneten Fällen, in denen die Integrale verschwinden. Dies ist einerseits beim Idealgas, andererseits aber auch auf gewissen Kurven des Zustandsgebiets der Fall. Da also auf letztere die allgemeine Definition I zutrifft, wollen wir sie als *„charakteristische Kurven II. Art"* bezeichnen; ihre Numerierung wollen wir aber im Anschluß an diejenigen I. Art fortlaufend durchführen. Die Integrale in (27) und (28) können wir nach (14) und (21) auch anders schreiben, so daß wir also haben

Definition III: VII. charakteristische Kurve:

$$\int_{T=\infty}^{T}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] d\left(\frac{1}{T}\right)_p = 0\,, \tag{29}$$

VIII. charakteristische Kurve:

$$\int_{T=\infty}^{T}\hat{a}\, d\left(\frac{1}{T}\right)_d = 0\,. \tag{30}$$

Der Vergleich dieser Integrale mit denjenigen, die bei den charakteristischen Kurven I. Art auftreten, zeigt eine gewisse Analogie zwischen der Grenze der letzteren, $p = d = 0$, und derjenigen der ersteren, $T = \infty$[1]). Von diesem Standpunkt

1) Ebenso wie die Linie $p = d = 0$ einen Zweig der integralen char. Kurven I. Art darstellt, stellt die Linie $T = \infty$ einen weiteren Zweig der VII. und VIII. char. Kurve dar.

aus gewinnt der alte Ausdruck „ein Gas ist um so idealer, je höher seine Temperatur ist“ eine gewisse Berechtigung. Ähnliches gilt für die von Kamerlingh-Onnes gewählte Entwicklung der Virialkoeffizienten nach Potenzen von $1/T$.

Um den Anschluß der Gleichung (27) an das Idealgasgesetz zu erhalten, hat Plank die Integrationskonstante $f(p) = \frac{R}{p}$ gesetzt. Die charakteristischen Kurven, die aber aus der so erhaltenen Zustandsgleichung folgen, stehen in schroffem Widerspruch mit der Erfahrung, worauf wir zuerst hinwiesen (l. c. II); es muß also in der von Plank erhaltenen Zustandsgleichung ein Fehler stecken. Dieser Fehler liegt in der Integrationskonstanten, wie Jakob[1]) als Erster richtig erkannt hat. Aber auch dieser Forscher ist sich über die hier obwaltenden Verhältnisse noch nicht ganz klar, denn er spricht von zwei Verbesserungsmöglichkeiten der Plankschen Zustandsgleichung. Entweder solle man

1. die Integrationskonstante $f(p) = \frac{R}{p}$ so erweitern, daß die Zustandsgleichung richtig wird, was an Hand einer Formel für die empirische Isotherme möglich sei[2]), oder

2. solle man die Plancksche Integrationskonstante $f(p) = \frac{R}{p}$ ungeändert beibehalten, müsse dann aber der Beziehung für ΔT_J eine solche Form geben, daß die Kurve, die wir hier VII. charakteristische Kurve genannt haben, mit der II. charakteristischen Kurve identisch würde.

Eine solche Willkürlichkeit ist nun aber ganz ausgeschlossen, nur einer der beiden Wege kann gangbar sein. *Entweder ist die VII. charakteristische Kurve mit der II. streng theoretisch identisch, oder sie ist es nicht.* Im ersteren Fall wäre die Plancksche Integrationskonstante streng richtig, im zweiten wäre sie falsch.

---

1) M. Jakob, Physik. Zeitschr. 18. p. 421. 1917; Forsch.-Arb. auf d. Geb. d. Ing. Heft 202.

2) M. Jakob geht diesen ersten Weg, der sich im folgenden Paragraphen als der prinzipiell richtige erweist; aber er begeht dabei einen — wenn auch nicht sehr bedeutenden — so doch prinzipiellen Fehler, der eine Reihe systematischer Abweichungen seiner charakteristischen Kurven sowohl, als auch seiner Zustandsgleichung bedingen muß. Wir werden demnächst ausführlicher hierauf zurückkommen.

Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir auf die charakteristischen Kurven II. Art näher eingehen.

§ 9. Theoretische Festlegung der charakteristischen Kurven II. Art.

Um die *Anfangspunkte der charakteristischen Kurven II. Art im Avogadroschen Zustand* festzulegen, gehen wir von Gleichung (3) aus, die wir dabei nach dem zweiten Glied abbrechen und umformen dürfen zu

$$v = \frac{RT}{p} + B.$$

Hieraus folgt:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = T\frac{dB}{dT} - B$$

oder

$$\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{d\frac{B}{T}}{d\frac{1}{T}}.$$

Auf der VII. charakteristischen Kurve soll alsdann nach (29) das bestimmte Integral über dem linken Term nach $1/T$ Null sein; dies ist der Fall, wenn $\frac{B}{T} = 0$, also wenn $B = 0$. Das ist aber nach (4) die Bedingung für den Boyle-Punkt; also gilt

Satz 5: Die VII. charakteristische Kurve beginnt im Boyle-Punkt.

Analog ergibt sich

$$\hat{a}_A = -R\frac{dB}{d\frac{1}{T}}.$$

Auf der VIII. charakteristischen Kurve muß nach (30) das bestimmte Integral über $\hat{a}$ nach $1/T$ Null sein, dies ist hierbei der Fall, wenn

$$B - B_\infty = 0.$$

Mithin gilt:

Satz 6: Die VIII. charakteristische Kurve beginnt in dem Punkt, in welchem der II. Virialkoeffizient den gleichen Wert hat, wie für $T = \infty$.

Letzterer Wert, B_∞, ist für das Zustandsproblem von größter Wichtigkeit; er konnte bisher noch nicht theoretisch festgelegt werden. Dies wird hier möglich, wenn wir bedenken, daß die Integrationskonstanten von (27) und (28) geschrieben werden können

$$f(p) = \frac{R}{p} + \varphi(p), \tag{31}$$

$$f(d) = R\,d + \psi(d), \tag{32}$$

wobei wegen des Anschlusses an das Idealgasgesetz

$$\varphi_{(0)} = \psi_{(0)} = 0.$$

Es beginnt also nicht nur die VII., sondern auch die VIII. char. Kurve in B und es gilt analog zu Satz 1:

Satz 7: Im Avogadroschen Zustand beginnen die char. Kurven II. Art gemeinsam ein Boyle-Punkt; nach Satz 6 ist alsdann für $T = \infty$ der II. Vizialkoeffizient $B_\infty = 0$.

Was die Endpunkte der charakteristischen Kurven II. Art anbelangt, so können wir folgende allgemeine Überlegung anstellen: Je tiefer die Temperatur ist, desto mehr dehnen sich die Integrale, die ja nach Definition III über $1/T$ zu erstrecken sind ins Unendliche, und die Definitionsgleichungen können dann für sehr tiefe Temperaturen schließlich nur noch erfüllt werden, wenn die Integranden selbst Null werden. Letzteres ist aber auf der III., bzw. der V. charakteristischen Kurve der Fall, so daß also gilt

Satz 8: Die VII. (bzw. VIII.) charakteristische Kurve endet gemeinsam mit der III. (bzw. V.).

Nach diesen theoretischen Sätzen sind die charakteristischen Kurven II. Art in die Figg. 1 und 2 schematisch (gestrichelt) eingetragen.

Als Ergebnis haben wir, daß die VII. charakteristische Kurve zwar im gleichen Punkt wie die II. beginnt, aber gemeinsam mit der III. endet. *Die VII. charakteristische Kurve ist also nicht mit der II. identisch.* Mithin ist die Plancksche Integrationskonstante und der zweite Jakobsche Verbesserungsvorschlag nicht richtig; nur dessen erster Vorschlag ist prinzipiell durchführbar (vgl. Anmerkung 2 auf p. 340).

Da wir früher die charakteristischen Kurven I. Art nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung bestimmt haben

(l. c. I. und II.), wollen wir das jetzt auch mit denjenigen II. Art tun. Ebensowenig wie die V. und VI. kennt die van der Waalssche Gleichung allerdings die VIII., weil nach ihr ja $\delta_W = \text{konst.}$ Es bleibt also nur noch die VII. zu behandeln. Für diese erhalten wir im $\mathfrak{p}\,\mathfrak{v}, \mathfrak{d}$-Diagramm:

$$\mathfrak{p}\,\mathfrak{v} = 9 - {}^3/_2\,\mathfrak{d}(1 + \mathfrak{d}),$$

oder im $\mathfrak{R}\,\mathfrak{t}, \mathfrak{p}$-Diagramm:

$$\mathfrak{R}\,\mathfrak{t} = 5{,}50 \pm 3{,}50\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{p}}{6{,}10}}.$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Gleichungen den theoretischen Sätzen 5 und 8 genügen.

§ 10. Zwei charakteristische Kurven III. Art.

Schließlich wollen wir noch zwei weitere Kurven erwähnen, die auch unter die allgemeine Definition I der charakteristischen Kurven fallen und die wir deshalb solche III. Art nennen möchten. Regnault[1]) hatte geglaubt, daß der Ausdehnungskoeffizient $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ linear von der Temperatur abhänge, Young[1]) hatte in früheren Jahren vermutet, daß das gleiche mit dem Spannungskoeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ der Fall sei. Wir wissen heute, daß beides im allgemeinen nicht gilt, daß es aber bestimmte Kurven — eben die charakteristischen Kurven III. Art — gibt, auf welchen diese Gesetze erfüllt sind. Wir möchten deshalb für diese die spezielle Benennung Regnault-, bzw. Youngkurve in Vorschlag bringen. Wir haben deshalb:

Definition IV: Regnault-Kurve:

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \text{ oder auch } \frac{\partial c_p}{\partial p} = 0, \quad [\text{IX}]$$

Young-Kurve:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \text{ oder auch } \frac{\partial c_v}{\partial v} = 0, \quad [\text{X}]$$

letzteres wegen der bekannten thermodynamischen Beziehungen.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, sind die charakteristischen Kurven III. Art für das allgemeine Zustandsproblem

1) Vgl. O. D. Chwolson, Lehrbuch d. Phys. III. p. 237, 801.

Definition der charakteristischen Kurven.

	Nr.	Bezeichnung	mittels der Zustandsgrößen	mittels kalorischer Größen
I. Art	I.	differentiale Boyle-Kurve	$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{p}$ oder $(pv)_T = \text{Min.}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U : \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = \gamma_A$
	II.	integrale Boyle-Kurve[1])	$\Delta (pv)_T = 0$ „ $pv = RT$	$\Delta T_U : \Delta T_J = \gamma_A$
	III.	differentiale Gay-Lussac-Kurve[2])	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$ „ $J_T = \text{Min.}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = 0$ oder $\Delta T_J = \text{Max.}$
	IV.	integrale Gay-Lussac Kurve[3])	$\Delta J_T = 0$	$\Delta T_J = 0$
	V.	differentiale Joule-Kurve[4])	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}$ „ $U_T = \text{Min.}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = 0$ „ $\Delta T_U = \text{Max.}$
	VI.	integrale Joule-Kurve[5])	$\Delta U_T = 0$	$\Delta T_U = 0$
II. Art	VII.		$\int_{T=\infty}^{T} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] d\left(\frac{1}{T}\right)_p = 0$	$\int_{T=\infty}^{T} \left(\frac{\partial \Delta T_J}{\partial p}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right)_p = 0$
	VIII.		$\int_{T=\infty}^{T} \hat{a}\, d\left(\frac{1}{T}\right)_d = 0$	$\int_{T=\infty}^{T} \left(\frac{\partial \Delta T_U}{\partial d}\right)_T d\left(\frac{1}{T}\right)_d = 0$
III. Art	IX.	Regnault-Kurve	$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \text{Min.}$	$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0$
	X.	Young-Kurve	$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{Min.}$	$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0$

1) Früher (l. c. I und II) von uns „Idealkurve" genannt. 2) Inversionskurve des differentialen Joule-Kelvin-Prozesses. 3) Inversionskurve des integralen Joule-Kelvin-Prozesses. 4) Inversionskurve der differentialen freien, adiabatischen Expansion. 5) Inversionskurve der integralen freien, adiabatischen Expansion.

von geringerer Bedeutung, als diejenigen I. und II. Art. Wir wollen deshalb hier nicht näher auf sie eingehen, wollen aber noch erwähnen, daß die Young-Kurve in einem, allerdings nicht sehr ausgedehnten, p, v-Diagramm bei Kamerlingh-Onnes und Keesom [1]) eingezeichnet ist. Die Bridgmanschen Messungen (l. c.) würden eine große Erweiterung dieses Gebiets zulassen; es ergibt sich aber aus ihnen nicht nur eine große Kompliziertheit der charakteristischen Kurven III. Art, sondern auch eine starke Abhängigkeit von der Substanz.

§ 11. Tabellarische Übersicht über die charakteristischen Kurven.

Zum Schluß seien die Definitionsgleichungen der hier behandelten charakteristischen Kurven übersichtlich zusammengestellt, wobei wir einige leicht verständliche, kalorische Beziehungen ergänzen, bei denen gesetzt ist:

$$\frac{c_{p\,A}}{c_{v\,A}} = \gamma_A \,.$$

(Vgl. nebenstehende Tabelle.)

§ 12. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es werden die charakteristischen Kurven von einem umfassenden Standpunkt aus im allgemeinen und 3 verschiedene Arten derselben im speziellen definiert.

2. Es werden streng theoretische Sätze abgeleitet über Anfangs-, Schnitt- und Endpunkte der charakteristischen Kurven.

3. Die empirischen Resultate sind — wie es sein muß — in Übereinstimmung mit den theoretischen Sätzen. Aus den Messungen von Bridgman schließen wir, daß die V. charakteristische Kurve für alle Substanzen existiert.

4. Die schon bekannte Thermodynamik der Drosselexpansion, die mit den Gay-Lussac-Kurven zusammenhängt, wird auf einem anschaulichen Weg geometrisch abgeleitet.

5. Auf dem gleichen Weg wird die Thermodynamik der freien, adiabatischen Expansion zum ersten Male entwickelt und ihr Zusammenhang mit den Joule-Kurven gezeigt.

---

1) H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Encykl. d. math. Wiss. V. 1. X., Fig. 18.

6. Durch Einsetzen der so gewonnenen thermodynamischen Beziehungen in die rein thermodynamische Zustandsgleichung wird diese in eine merkwürdig einfache Form überführt, die für die Praxis die Konstruktion eines p, T-Diagramms mit Drossel- und Freiexpansionskurven als sehr zweckmäßig, sowohl für die Bestimmung des Volumens, als auch der differentialen und integralen Abkühlungen, nahelegt.

7. Durch Integration nach $1/T$ erhält man aus den thermodynamischen Beziehungen zwei weitere Formen der Zustandsgleichung, die auf zwei neue charakteristische Kurven II. Art führen.

8. Diese charakteristischen Kurven II. Art werden theoretisch festgelegt und es wird gezeigt, daß die VII. charakteristische Kurve nicht mit der II. identisch sein kann, was Jakob für möglich hielt.

9. Schließlich werden zwei charakteristische Kurven III. Art kurz besprochen.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß man aus vorliegender Arbeit wichtige Schlüsse auf das allgemeine Zustandsproblem ziehen kann, vor allem aus dem Verhalten der thermodynamisch definierten Attraktionsgröße und des II. Virialkoeffizienten. Das wichtige Resultat, das letzterer für $T = \infty$ Null wird, wenn der Joulepunkt im Endlichen liegt, hoffen wir bald sowohl an Hand des experimentellen Materials als auch von molekulartheoretischen Betrachtungen aus zu erörtern.

Frankfurt a. M., 28. Juni 1918.

(Eingegangen 1. Juli 1918.)

Nachtrag bei der Korrektur: Satz 3 und mithin auch die Schlußfolgerung auf p. 327 sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der zum Nullpunkt hinzielende Zweig der V. charakteristischen Kurve nicht mit $T = 0$ zusammenfällt, ebenso Satz 7 unter der Voraussetzung, daß ihr Anfangspunkt J im Endlichen liegt. Beide Voraussetzungen gleichzeitig werden aber nur für He erfüllt, die erste Voraussetzung allein auch von Substanzen wie H_2O. Deshalb gilt *nur für He:* $B_\infty = 0$, und *nur für He und Substanzen wie* H_2O *tritt ein Dichtemaximum auf.*

2. *Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. M-Reihe;* von *W. Stenström.*

1. Einleitung.

Die *K*- und *L*-Reihen der Röntgenspektra sind jetzt ziemlich wohl ausgeforscht worden, wie es aus dem „Bericht über die Röntgenspektra der chemischen Elemente" von M. Siegbahn[1]) hervorgeht. Daß es aber mehrere Reihen geben möchte, hat schon C. G. Barkla[2]) angegeben. Aus den Resultaten seiner Absorptionsmessungen gelangt er zu der Folgerung, daß es wahrscheinlich eine *M*-Reihe und möglicherweise auch weitere Reihen gibt. — Da diese Strahlungen aber auch für Elemente hoher Ordnungszahlen sehr weich sein müßten, wäre es nur durch Benutzung von Vakuumspektrographen möglich sie auszuforschen.

Um eventuelle Linien von größeren Wellenlängen als die der *L*-Reihe zu entdecken unternahm M. Siegbahn 1916 eine photographische Untersuchung über das Spektralgebiet $\lambda = 2$ Å. bis $\lambda = 10$ Å. für Uran, dessen vorher gefundene größte Wellenlänge 1,066 Å. (*l*-Linie) betrug. Er erhielt einige neue Linien zwischen $\lambda = 2{,}9$ und 4,0 Å., welche deutlich der vorhergesagten *M*-Reihe angehörten. Einige Aufnahmen bei den nächstliegenden Elementen innerhalb der entsprechenden Spektralgebiete, die ich auf Veranlassung von M. Siegbahn machte, ergab die Möglichkeit die neue Reihe zu verfolgen, und ihre Realität sicherzustellen.[3])

Mit den damals benutzten experimentellen Anordnungen war es sehr schwierig gute Photogramme von Linien solcher langen Wellen zu erhalten, und beim Weiterverfolgen der Reihe

1) M. Siegbahn, Jahrb. d. Radioakt. 1916.
2) C. G. Barkla, Phil. Mag. 22. p. 408. 1911.
3) M. Siegbahn, Verh. D. Phys. Ges. 18. p. 278. 1910.

müßten die Schwierigkeiten noch größer werden. Darum war es notwendig bessere Methoden auszuprobieren, was sich als eine zeitraubende Arbeit erwies, die aber erfolgreiche Resultate ergab.

2. Grundrisse der Versuchsanordnungen.

Die Spektroskopierungsmethode war dieselbe, welche seit längerer Zeit im hiesigen Institute benutzt worden ist (vgl. M. Siegbahn l. c.). Ein Rohr mit herausnehmbarer Anode wurde mittels eines Aggregats von Molekular- und Kapselpumpe evakuiert. Es war mit einer Ansatzröhre versehen, die in einem entsprechenden Teil des Vakuumspektrographen eingesteckt und mit Pizein festgekittet worden war. Die Anode konnte mit der zu untersuchenden Substanz bedeckt werden, wodurch die charakteristische Strahlung direkt im Rohre erregt wurde. Sie gelangte dann durch die Ansatzröhre und einen engen Spalt in den Spektrographen hinein, wo sie vom Kristalle gegen die Platte reflektiert wurde, welche in einer Kasette mit Bleischutz eingebracht war. Während der ganzen Zeit des Untersuchens habe ich mich desselben Vakuumspektrographen bedient, der früher von M. Siegbahn und E. Friman benutzt und beschrieben worden ist.[1])

3. Verbesserungen der Versuchsanordnungen.

Um ein geeignetes und effektives Rohr zu erhalten habe ich mehrere von verschiedenen Konstruktionen versucht, wobei auch die Betriebseinrichtungen variiert wurden. Die Anodenteile sämtlicher Rohre waren wie die früher hier benutzten gebaut.[2]) Anfangs benutzte ich gewöhnliche Kathoden, wobei der Hochspannungsstrom vom Induktor mit Rotaxunterbrecher geliefert wurde. Die für den Betrieb notwendige Spannung war indessen unnötig groß um die M-Strahlung zu erregen, während die Stromstärke nur einige Milliampere erreichte. Die hohe Spannung war sehr unangenehm störend, weil dadurch die Eigenfrequenzen der Verunreinigungen erregt wurden und sich als Linien höherer Ordnungen auf die Platten aufzeich-

1) M. Siegbahn u. E. Friman, Phys. Zeitschr. 17. p. 176. 1916; Phil. Mag. 32. p. 494. 1916; E. Friman, Diss. Lund. 1916.

2) M. Siegbahn, l. c.

neten. Eine Möglichkeit diesen Ungelegenheiten zu entgehen erbot sich durch Benutzen von Glühkathode und hochtransformiertem Wechselstrom. Von M. Siegbahn und Verfasser wurden auch einige dafür geeignete Rohre konstruiert. Das zuerst benutzte Rohr ist schon beschrieben worden.[1]) Sowohl Kathode als Anode waren, wie für sämtliche folgende Rohrtypen, an Glasschliffen befestigt, so daß man sie leicht herausnehmen konnte. Als Elektronenerzeuger diente eine Wehneltkathode, welche mittels einer Akkumulatorenbatterie geheizt wurde. Der Hochspannungsstrom wurde so erzeugt, daß der von einem Einankerumformer kommende Wechselstrom mittels eines Öltransformators bis maximal 10000 Volt auftransformiert wurde. Er passierte dann einen an die Achse des Umformers montierten Gleichrichter und wurde somit in pulsierendem Gleichstrom verwandelt, was beinahe eine Verdopplung des Nutzeffektes bedeutete. Während des ganzen Betriebes wurde das Rohr so gut wie möglich evakuiert. Erst wenn die gewünschte Spannung nicht mehr ausreichte um Stromdurchgang zu gestatten, wurde der Heizstrom eingeschaltet. Mittels Magneten konnte das Elektronenbündel wie gewünscht gegen die Anode gerichtet werden. Sowohl Anode als Kathodenhalter waren mit Wasser gekühlt. Wenn man nur genügend gutes Vakuum erreichte, so konnte der Strom bis 15 M.-A. aufgetrieben werden. Sobald aber der Druck etwas stieg (z. B. durch von den Elektroden freigegebenes Gas), wurde das Glasrohr so geheizt, daß man den Strom brechen mußte. Es konnte auch eintreffen, daß einzelne Elektronenbündel auf den Glasrand fielen und ihn gefährlich heizten. Als das Rohr zerbrach, wurde es durch eine neue ersetzt, dessen Gestalt aus Fig. 1 hervorgeht. Dieses Rohr wurde indessen bald dadurch zerbrochen, daß ein Elektronenbündel den Rand zu hoch heizte, was auf einen Übelstand der Wehneltkathode hinwies.

Versuche mit Wolframspirale als Glühelektrode wurden dann gemacht. Die Spirale wurde nach einer von M. Siegbahn aufgefundenen Methode aus 0,2 mm dickem Wolframdraht hergestellt, und ein wassergekühlter Kathodenhalter be-

1) M. Siegbahn u. W. Stenström, Physik. Zeitschr. 18. p. 547. 1917.

nutzt, dessen Konstruktion auch von ihm herrührt. Mit Hilfe dieser Anordnungen, die sich sehr geeignet erwies, habe ich mehrere Platten aufgenommen. Als Folge der Gasentwicklung von Anodensubstanz und Rohrwand und der Wärmestrahlung von Glühkathode wurde das Glasrohr aber auch jetzt kräftig geheizt. Um die Erwärmung zu vermindern wurde das Rohr mit einem Tuche umwickelt, welches mittels Tropfflasche be-

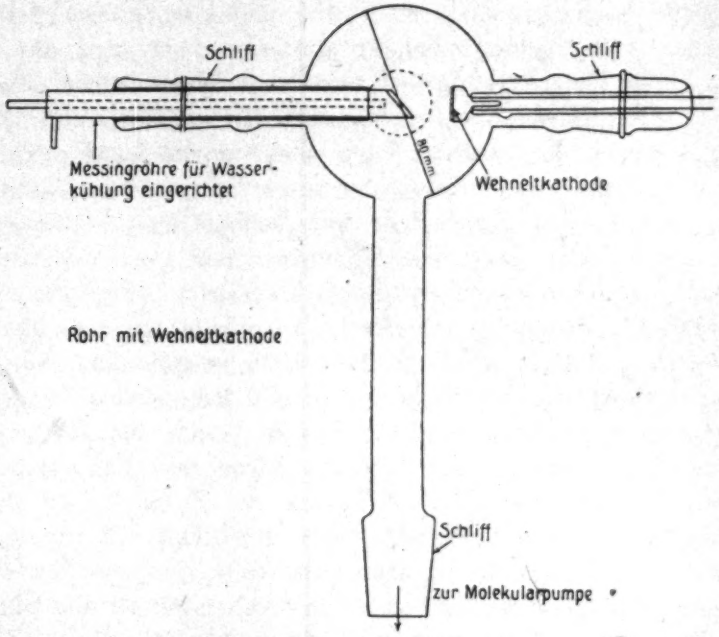


Fig. 1.

feuchtet wurde. Es gelang mir so, ziemlich kräftigen Strom stundenlang beizubehalten. Doch war es wünschenswert ein weniger zerbrechliches Rohr herzustellen, darum wurde ein Metallrohr konstruiert. Dieses erwies sich anfänglich besonders schwer zu evakuieren und funktionierte daher nicht gut. Hoffentlich wird dieser Übelstand bald überwunden werden. Mit Hilfe dieser habe ich nur noch einige Platten aufgenommen. Ein Nachteil der Wolframspirale war, daß es, wenn Luft in das Rohr eindrang, bald verbrannte und auch während des Betriebes ziemlich schnell verzehrt wurde.

Der Spektrograph war mit der Kapselpumpe direkt verbunden, und ein ziemlich niedriger Luftdruck konnte somit darin gehalten werden. Um genügend hohes Vakuum im Rohre zu erreichen, erwies es sich aber notwendig den Spalt mit einer Membran zu dichten. Dazu wurde Goldschlägerhaut gewählt. Über sie war dünnes rotes Seidenpapier befestigt um die photographisch wirksamen Lichtstrahlen auszuschalten. Weichere Strahlen als die von der Wellenlänge 10 Å. werden indessen auch von dieser dünnen Schicht kräftig absorbiert. Wenn ich nur das Seidenpapier anwenden wollte, gelang es mir nicht das nötige Vakuum zu erreichen. In „Seifenblasen" gibt C. V. Boys eine Methode an, sehr dünne Membranen herzustellen. Man löst Celluloid in Amylacetat auf und gießt ein paar Tropfen dieser Lösung von einigen Zentimeter Höhe auf einen staubfreien Wasserspiegel. Auf diese Weise gelang es mir sehr dünne, in Spektralfarben glänzende Membranen zu erhalten. Sie wurden an den Spalt angebracht und erwiesen sich für die weiche Strahlung mehr durchdringlich als die Goldschlägerhaut. Sie sind aber sehr zerbrechlich und enthalten oft Poren, welche sie unbrauchbar machen. — Eine Verminderung der Spaltbreite von 0,13 bis 0,08 mm übte keinen Einfluß auf das erreichbare Vakuum aus.

4. Einjustierung und Messung.

Der Kristall muß sehr genau eingestellt werden, wenn man gute Resultate erreichen will. Die Vertikaleinstellung war in folgender Weise ausgeführt. Das eine Ende einer langen dünnen Glasscheibe wurde an der Kristallfläche festgeklemmt. Am anderen Ende spiegelte sich die Skala eines Ablesungsfernrohres, und der Kristall wurde so einjustiert, daß derselbe Teilstrich im Fernrohr erschien, wenn der Kristall um 180° gedreht wurde. — Um die Kristallfläche in Drehungsachse einstellen zu können, benutzte ich ein Mikroskop, das vertikal über den Kristall gestellt und auf die obere Flächenkante eingerichtet wurde. Der Kristall wurde dann verschoben bis die Lage der Kante sich nicht veränderte, wenn man ihn um 180° drehte. Da der Abstand der Skalenstriche ungefähr 0,1 mm entsprach, so konnte diese Einjustierung mit einer Genauigkeit von 0,01 mm ausgeführt werden.

Abstand Drehungsachse—Platte wurde sorgfältig ausgemessen. Auf dem Kristalltisch wurde ein Klotz befestigt, der mit einigen Stahlspitzen versehen war. Eine Platte wurde in horizontaler Lage gegen die Spitzen und gegen die in der Kasette angebrachte Platte gedrückt. Bei Drehung des Kristalltisches ritzten die Spitzen Zirkellinien in die Gelatinehaut. Die Ausmessung wurde dann mit einer Teilmaschine ausgeführt und der Abstand bis auf 0,01 mm bestimmt.

Eine verschiebbare Stahlspitze in der einen Kante der Kasette diente dazu eine Referenzlinie zu ritzen. Ihre Lage wurde durch Aufnahmen der α- und β-Linien von Kupfer (K-Reihe) und Silber (L-Reihe) bestimmt, deren Wellenlängen früher mit einer Genauigkeit von 0,1 Proz. bestimmt worden sind. Die Abstände Referenzlinie—Spektrallinien wurden mit einer Millimeterskala ausgemessen. Die Größen der Fehlerquellen machten es unnötig einen Komparator zu benutzen.

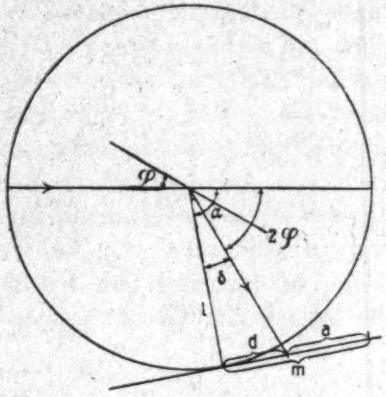


Fig. 2.

Wenn die Bezeichnungen der Fig. 2 benutzt werden, läßt sich der streifende Winkel φ folgendermaßen berechnen.

a, l, m und a sind ausgemessen.

$\alpha = 27° 30{,}8'$; $55° 11{,}6'$; $82° 50{,}8'$; $110° 35{,}7'$.

l, m und a siehe die Tabellen 4—19.

$$d = m - a;\ \operatorname{tg}\delta = \frac{d}{l};\ 2\varphi = \alpha \mp \delta.$$

λ wird dann aus der Beziehung $n\lambda = 2d \sin\varphi$ erhalten, wo λ die Wellenlänge, d die Gitterkonstante des Kristalls bedeutet, und n die Ordnungsnummer des Spektrums angibt.

5. Geometrische Verhältnisse und Fehlerquellen.

Wie Fig. 3 angibt, gehen die Strahlen von Spalte S aus und treffen dann die Ebene RR des um O drehbaren Kri-

stalls. Hier werden sie reflektiert, wenn die Bedingung $n \cdot \lambda = 2\,d \sin \varphi$ erfüllt ist.

Wenn $SO = OL$ und $\varphi_1 = \varphi_2$ ist, so werden SO und SQ beide nach L reflektiert. Diese fokussierende Wirkung des Kristalls ist zuerst von W. H. und W. L. Bragg[1]) angegeben. — In den von mir benutzten Spektrographen konnte die Kasette längs der Peripherie in dreizehn verschiedenen Lagen eingestellt werden. Der Abstand Spalt—Kristall (1) war 12,4 cm, und die Kasette wurde so einjustiert, daß die Platte

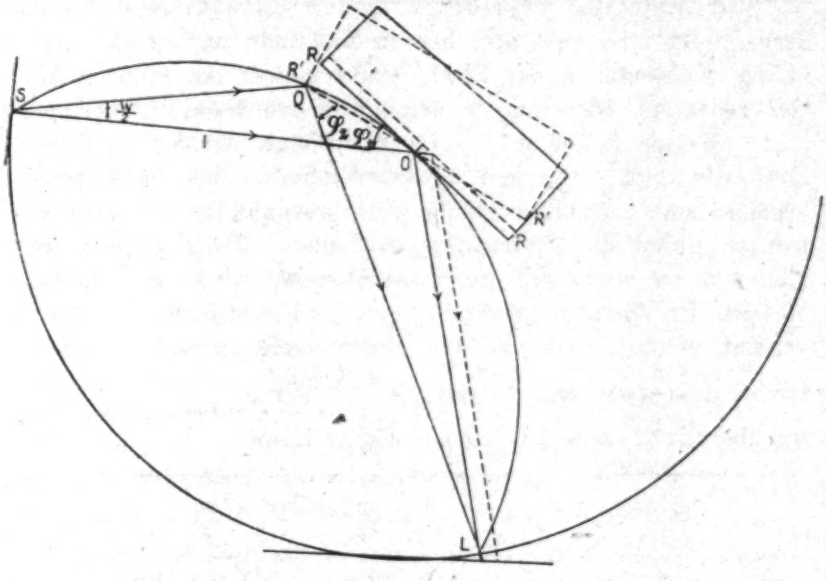


Fig. 3.

etwa ebenso weit vom Kristalle kam. Eine Spektrallinie konnte somit höchstens 12,4 tg $14^0 = 3{,}1$ cm $\left(\frac{2}{13} \cdot \frac{1}{2} = \text{etwa } 14^0\right)$ vom Lote Kristallplatte fallen. Der größte erzielbare Abstand zwischen O und L war also 12,8 cm. Die fehlerhafte Fokussierung konnte darum eine maximale Verbreiterung der Linie von $\frac{4}{124} \cdot \frac{l\,\omega}{2}$ verursachen, wenn ω den Öffnungswinkel des einfallenden Strahlenbündel bedeutet. Durch Ausmessung des

1) W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A. 88. p. 428. 1913.

Schwärzungsgebietes der Platte, wenn Kristall und Kasette sich in Nullagen befinden, ist $l \cdot \omega$ bestimmt worden. Sie betrug etwa 1 cm, was einer maximalen Verbreiterung von 0,2 mm entspricht. Damit dies zutreffen kann, muß der Kristall über einen Öffnungswinkel von 5° reflektierend wirken. Der Mittelpunkt der Linie wird also bis $\frac{0,2}{2}$ mm verschoben, wenn der Kristall so eingestellt ist, daß nur der äußerste Teil der Strahlenbündel reflektiert wird. Ist nur 1° von den zentralen Strahlen wirksam, wird der maximale Fehler bis $\frac{0,04}{2}$ mm niedergedrückt. Es geht also hervor, daß man nur dann Linien in den Kantenteilen der Platte exakt messen kann, wenn sie von zentralen oder um O symmetrischen Strahlen gebildet sind. Weiter findet man, daß die Länge der Kristallfläche klein sein muß, wenn man scharfe Linien in der Plattenkante erhalten soll. Die Einwirkung von Unebenheiten im Kristalle werden durch die Drehung ausgeglichen. Zwar werden die Linien dabei etwas diffuser, ihre Intensität wird aber richtiger verteilt. Um die angemessene Länge des Kristalles auszuwerten, scheint es mir geeignet vom Zusammenhang mit Öffnungswinkel ω auszugehen. Es gilt $\sin \frac{\omega}{2} = \sin \varphi \cdot \frac{2r}{l - 2r \cos \varphi}$ oder annähernd $\frac{1}{2} l \cdot \omega = 2r \cdot \sin \varphi$. Zum Beispiel:

ω	$\frac{1}{2}\omega \cdot l$ cm	$2\varphi =$	π	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi}{12}$
5°	0,55	$2r$ cm =	0,55	0,8	1,1	1,4	2,1	4,2
2°	0,2	$2r$ cm =	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1,5

Die von mir benutzten Kristalle waren mehr als 2 cm lang, so daß ω zirka 5° für das ganze untersuchte Gebiet $\left(2\varphi = \frac{\pi}{6} \text{ bis } \frac{\pi}{2}\right)$ betrug. Sie wurden während der Exponierungen so gedreht, daß die Linien von um O symmetrischen Strahlen gebildet worden waren. Die Linienverschiebung kann daher 0,1 mm nicht erreichen.

Wie fehlerhafte Orientierung des Kristalles und Unebenheiten der Fläche auf die Linien einwirken, ist von E. Wagner[1])

1) E. Wagner, Ann. d. Phys. 49. p. 625. 1916.

klar gemacht. H. Seemann[1]) hat die Einwirkung der Kristallkrümmung in Horizontalebene berechnet und sie auf Verschiebungen der Kristallfläche gegen Drehungsachse zurückgeführt. Er hat auch bewiesen, daß die Abweichungen der Randstrahlen vernachlässigt werden können.

Wird die Kristallfläche ϱ mm von der Drehungsachse eingestellt, so ergibt sich eine Linienverschiebung von $\delta = 2\varrho \cdot \cos\varphi$ mm. Wie schon angegeben ist, kann die Oberkante der Fläche mit einer Genauigkeit von 0,01 mm einjustiert werden. Zufolge Unebenheiten des Kristalles muß man doch mit bedeutend größerer Fehlerorientierung rechnen. Während φ von 60 bis 0° variiert, wächst δ von ϱ bis 2ϱ und erreicht wahrscheinlich einen Maximalwert von 0,1 mm. Daß er nicht größer war, wurde durch Aufnahmen von Linien in mehreren Ordnungen kontrolliert.

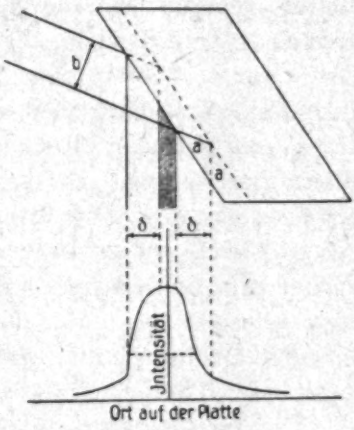


Fig. 4.

E. Wagner[2]) weist ferner daraufhin, daß die Eindringung der Strahlen in den Kristall eine unsymmetrische Intensitätsverteilung hervorruft. Entsprechend seiner Konstruktion bei unendlich schmalem Spalt muß ein endlich breiter Spalt (b mm) etwa die Intensitätsverteilung der Fig. 4 bewirken. Da ich bis auf die Mitte der Linien gemessen habe, müssen sie also ein kleines Stück nach kürzeren Wellen hin verschoben werden. Wenn 2a die maximale Weglänge im Kristalle bedeutet, und δ das Abklingungsgebiet in mm angibt, so wird die Verschiebung etwas kleiner als $\delta/2$ mm. Um volle Intensität der Linien zu erhalten, muß die Spalte wenigstens δ mm breit gewählt werden. Die weichen Strahlen der M-Reihe dringen aber so wenig in den Kristall hinein, daß δ hier vernachlässigt werden kann. — Die eventuelle Neigung

1) H. Seemann, Ann. d. Phys. 51. p. 391. 1916.
2) E. Wagner, Ann. d. Phys. 49. p. 625. 1916.

der reflektierenden Fläche war stets zu klein um Einfluß auf die Messungsergebnisse ausüben zu können.

Aus dieser Auswertung der Fehlerquellen geht hervor, daß die Unsicherheit bei der Ausmessung der Platten nicht 0,2 mm überschreiten kann, und der Fehler in φ kann daher bis 0,2—0,3 Proz. geschätzt werden, wenn er von 45—15° variiert.

6. Untersuchungen von Platten und Kristallen.

Da die weichen Strahlen der M-Reihe sehr leicht absorbiert werden, ist es wichtig empfindliche Platten zu benutzen. Ich habe Schleussners Röntgenspezialplatten (a), Lumièreplatten, violette Etikette (b), The Mawson Lanternplatte (c) untereinander verglichen. Eine schmale Scheibe jeder Plattensorte wurde übereinander in der Kasette plaziert und so gleichzeitig exponiert. Die α-Linien des Aluminiums, ebenso die α- und β-Linien (M-Reihe) des Goldes traten auf der c-Platte nur schwach hervor, während sie auf den a- und b-Scheiben gleich kräftig erschienen. Die Lumièreplatten werden sehr leicht von eindringendem Licht geschwärzt, und daher dürften die Schleussnerplatten am besten sein. Ich glaube doch gefunden zu haben, daß sehr schwache Linien schneller auf den Lumièreplatten zum Vorschein kommen, und habe diese beiden Sorten abwechselnd benutzt.

Die Faktoren, welche die Wahl der Kristalle bestimmen, sind in erster Linie der Wert der Gitterkonstante und die Flächengröße, dann kommt die Beschaffenheit der Fläche und das Reflexionsvermögen. Eine methodische Untersuchung über die Brauchbarkeit verschiedener Kristalle für Röntgenspektroskopie ist noch nicht ausgeführt worden. Mit Hilfe der Braggschen Analysierungsmethode wäre dies wohl am besten gemacht. Die mittels ihrer schon unternommenen Kristallanalysen geben auch einige Aufklärungen und haben die respektiven Gitterkonstanten ausgewertet. Die Kristallauswahl war doch nicht groß und die bestimmten Gitterkonstanten waren meist zu klein um für die langen Wellen der M-Reihe benutzbar zu sein. Glimmer hatte die größte bekannte Konstante $10{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist aber sehr schwer ebene Flächen davon zu erhalten. Demnächst kam Ferrocyankalium und sodann Gips, welches ein Eindringen in die Wellenlänge bis

$\lambda = 15$ Å. erlaubte. Um die Auswahl zu vergrößern und namentlich größere Gitterkonstanten zu finden habe ich einige Kristalle von kompliziertem Bau untersucht.

Der fragliche Kristall wurde im Spektrographen einjustiert, und unter Verwendung der K-Strahlung des Kupfers ein geeignetes Winkelgebiet photographisch durchsucht bis die Cu-Linien angetroffen worden waren. Durch weitere Exponierungen wurde dann bestimmt, welchen Ordnungen sie angehörten. Da es anfangs nur galt die Größenordnung der Gitterkonstante zu suchen, so sind möglichst wenige Platten exponiert, wodurch die Genauigkeit etwas gelitten hat. Nur für Zucker ist die Bestimmung dadurch verbessert, daß Silberlinien in drei Ordnungen aufgenommen wurden.

Die zuerst untersuchten Kristalle waren Quarz und Beryll, von denen geeignete Exemplare zur Verfügung standen. Ihre Gitterkonstanten wurden ziemlich klein gefunden, und ich mußte darum zu anderen Kristallen übergehen. Wahrscheinlich sind größere Gitterkonstanten bei komplizierteren Substanzen zu finden, und ich entschloß mich dazu organische Kristalle zu wählen, die auch kleine Absorptionskoeffizienten besitzen. Es erwies sich recht schwierig verwendbare Zuckerkristalle zu beschaffen, und es wurde notwendig ihre Flächen zu schleifen, was mit großer Vorsicht auszuführen ist, damit man eine der ursprünglichen Fläche parallele Ebene erhält. Das Reflexionsvermögen erwies sich als gut. Die Linien wurden sehr scharf und traten mit größter Intensität in dritter Ordnung auf. Noch größere Gitterkonstante als die des Zuckers traf ich an einem organischen Salze an, daß ich vom hiesigen chemischen Institute erhielt. Es war das Natriumsalz der Bisäthylen-thioglykolato-argentasäure, das sehr schön in dünnen Tafeln kristallisiert. Leider war es nur in so geringen Quantitäten vorhanden, daß die Kristalle zu klein wurden um gut einjustiert werden zu können. Auch litt die Intensität der Linien darunter, und die Gitterkonstante wurde nur ziemlich ungenau bestimmt.

In der folgenden Tabelle habe ich die Gitterkonstante der für Röntgenspektroskopie früher benutzten Kristalle nebst den von mir untersuchten zusammengestellt. Moseley nahm für Steinsalz $N = 6{,}05 \cdot 10^{23}$, $\sigma = 2{,}167$; $M = 58{,}46$ an, und be-

rechnete somit seine Gitterkonstante zu $d = 2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm, welche Größe er in seiner grundlegenden Arbeit verwendete. Sämtliche d der Tab. 1 außer Comptons Wert des Kalkspats sind (in Übereinstimmung mit dem Vorschlag von E. Wagner) auf diesem Moseleyschen Wert bezogen, wobei die angegebenen Wellenlängen als Zwischenstufe berechnet sind.

Tabelle 1.

Kristall	Fläche	$d \cdot 10^{-8}$ cm	Autor	Benutzte Wellenlängen in Å.
NaCl	100[1])	2,814	H.G. Moseley, Phil. Mag. 26. p. 1024. 1913	
KCl	100[1])	3,136	E. Wagner, Ann. d. Phys. 49. p. 625. 1916	Pd $\alpha_1 = 0{,}5872$ $\alpha_2 = 0{,}5828$
$CaCO_3$	100[1])	3,028	W. S. Gorton, Phys. Rev. 7. p. 203. 1916	W
„	100[1])	3,0279	A. H. Compton, Phys. Rev. 7. p. 646. 1916	
$CaSO_4$	010	7,621	E. Friman, Diss. Lund 1916	$Cu(\alpha_1)_2 = 3{,}078$ Ag $\alpha_1 = 4{,}146$
$K_4Fe(CN)_6$ . . .	100[1])	3,454	H. G. Moseley, Phil. Mag. 26. p. 1024. 1913	Pt $\alpha = 1{,}316$ $\beta = 1{,}121$
Glimmer	001[1])	10,1	M. de Broglie, Journ. de Phys. 4. p. 26. 1914	
Quarz[4])	1010[2])	4,23	W. Stenström	Cu $\alpha_1 = 1{,}539$
Beryll	0001[3])	4,61	„	$\beta_1 = 1{,}391$
„	1010[2])	8,06	„	
Na-Am-Tartrat		7,30	„	
Zucker	100	10,56	„	Ag $\alpha_1 = 4{,}146$
Org. Na-Salz[5]) .		19	„	$\beta_1 = 3{,}928$

1) Spaltfläche.

2) Prismafläche.

3) Basisfläche.

4) Aus Zahlenwerten in „X-Rays and Crystal Structure" (1916) von the Braggs berechnet sich $d = 4{,}32 \cdot 10^{-8}$ cm.

5) $AgNaC_6H_2O_4S_2Na_2C_6H_9O_4S_2 + 10H_2O$. — Comptons Werte für Gips ist aus der Formel

$$d = \frac{1}{2}\left(\frac{M}{\sigma \cdot N\varphi(\beta)}\right)^{1/3}$$ berechnet, wo $M = 100{,}09$; $\sigma = 2{,}7116$ (18° C.); $N = 6{,}062 \cdot 10^{23}$; $\beta = 101°\,54'$; $\varphi(\beta) = 1{,}0960$ gesetzt sind.

$(\alpha_1)_2$ bedeutet die zweite Ordnung der α_1-Linie.

Die von W. H. Bragg und L. Vegard untersuchten Kristalle haben zu kleine d-Werte um für die M-Reihe benutzt

zu werden. Es scheint mir doch, daß einige von ihnen gute Dienste leisten könnten bei Bestimmungen kurzer Wellenlängen, z. B. das Silberkristall mit $d_{100} = 2{,}030 \cdot 10^{-8}$ cm [1]), dessen großer Absorptionskoeffizient ein tiefes Eindringen der Strahlung verhindert.

Für die Ausforschung der *M*-Reihe habe ich bisher einen Gipskristall benutzt. Nur die Thorplatten sind um bessere Auflösung zu erhalten mittels Steinsalzes aufgenommen.

Tabelle 2.

Element	Material	Anbringungsmethode
U Th	Oxyd, Pulver	An geritzter Anode angerieben
Bi Pb Tl	Metallstückchen	An verzinnter Anode geschmolzen
Au Pt	Metallblech	Angelötet
Ir	Metallstäbchen	In Kupferzange geklemmt
Os	Säure	Angerieben
W	Metallscheibe	Angelötet
Ta	$KTaF_6$	Angerieben
Cp Ad Er Ho Dy Tb Gd	Sulfate, die Hr. Dr. Freiherr Auer von Welsbach zur Verfügung gestellt hat	An geritzter Anode angerieben

7. Die Aufnahmen.

Einige der untersuchten Elemente wurden in reiner Form verbraucht, andere als Salze oder Legierungen. Um das Material auf die Anode anzubringen, benutzte ich früher von Siegbahn [2]), Malmer [3]) und Friman [4]) angegebene Methoden. In Tab. 2 sind die Materialien und ihre Anbringungsmethode zusammengestellt.

1) L. Vegard, Phil. Mag. 31. p. 83. 1916.
2) M. Siegbahn, Jahrb. d. Radioakt. 13. 1916. „Bericht".
3) I. Malmer, Dissert. Lund 1915.
4) E. Friman, Dissert. Lund 1916.

Während der Exponierung wurde der Kristall (wenigstens über einen halben Grad) gedreht. Dies geschah anfangs kon-

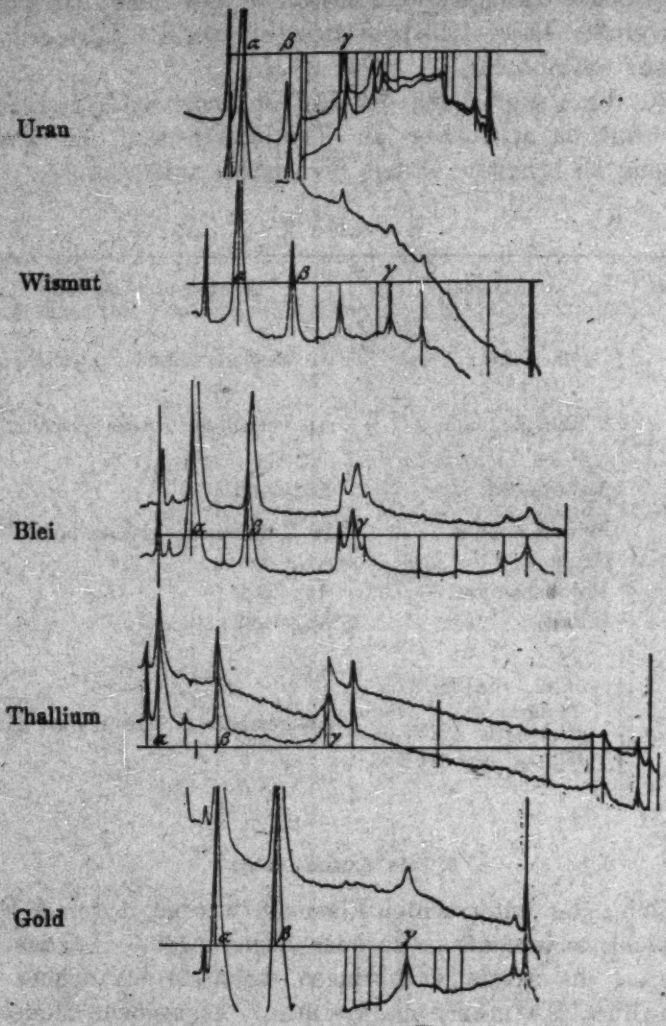


Fig. 5, Photometerkurven.

tinuierlich mittels Uhrwerks, Dreharms und Exzenterscheibe. Später schrittweise um je 5—15°. Die Exponierungszeiten variierten von 10 Min. bis zu $1^1/_2$ Stunde pro Linie, während der Strom etwa 15 M.A. betrug.

8. Photometrierung.

Die Linien der *M*-Reihe erwiesen sich ziemlich diffus mit unsymmetrisch verteilter Schwärzung. Um ihren Bau näher

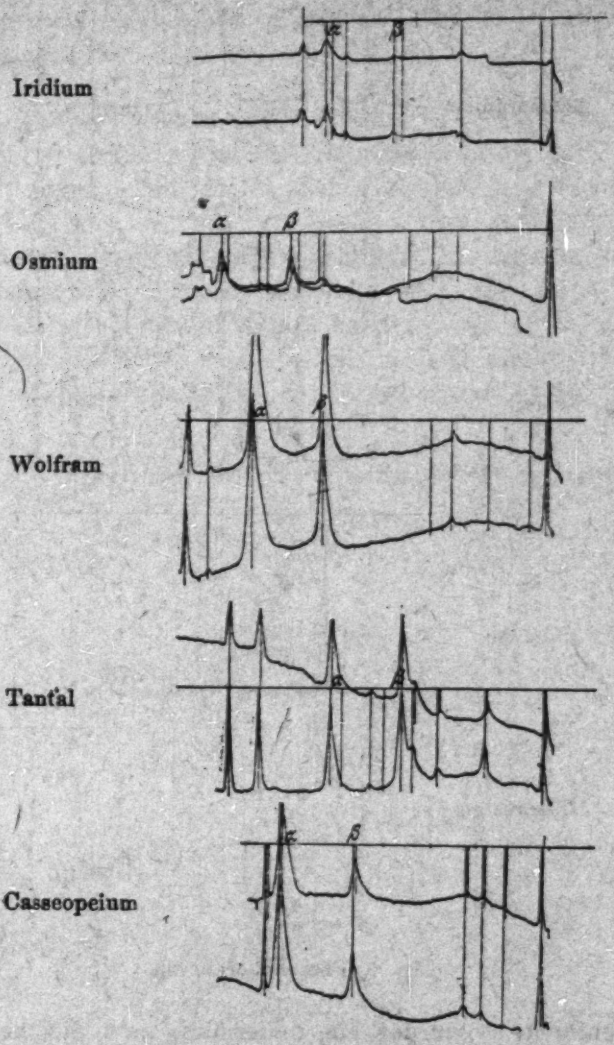


Fig. 5, Photometerkurven.

studieren zu können habe ich die meisten Platten photometriert. Die benutzte Methode ist vorher von M. Sieg-

bahn[1]) und I. Malmer[2]) verwendet und beschrieben worden. — Wenn die Platte eine wohlmarkierte, genau bekannte Spektral-

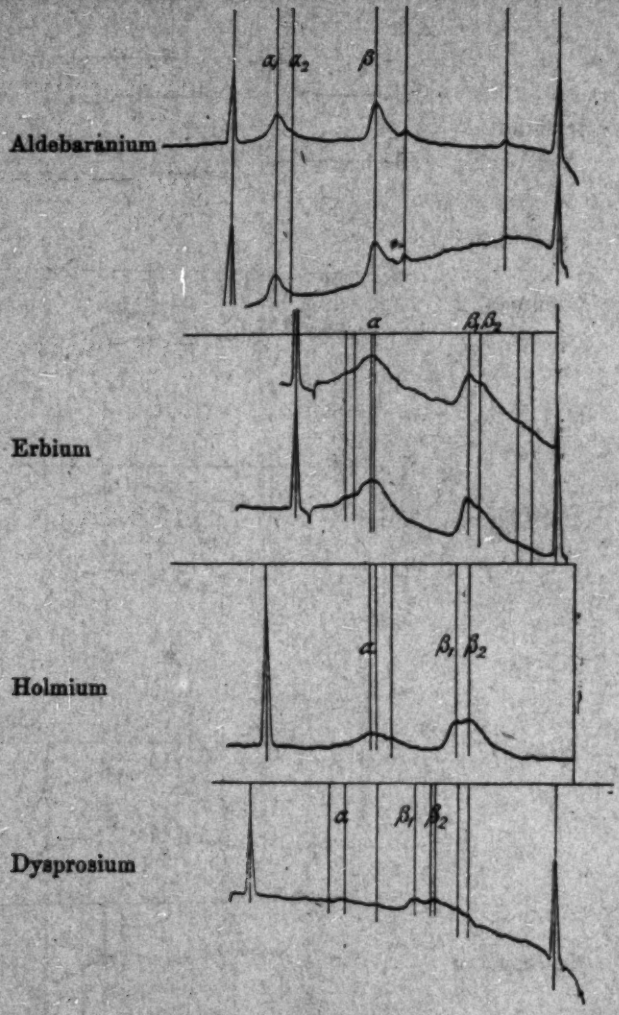


Fig. 5, Photometerkurven.

linie enthielt, so wurden ein, andernfalls zwei Striche parallel der Linien geritzt. Mittels Komparators wurden ihre Ab-

1) M. Siegbahn, Ann. d. Phys. 42. p. 689. 1913. u. 46. p. 299. 1915.

2) I. Malmer, Dissert. Lund 1915.

stände von der Referenzlinie bis auf 0,01 mm bestimmt. Der Reduktionsfaktor jeder Platte wurde durch Ausmessung der entsprechenden Länge der Photometerkurve ermittelt. Um den Einfluß zufälliger Lichtschwankungen eliminieren zu können, wurden zwei Kurven der Platte auf demselben Papier aufgenommen. (Vgl. Fig. 5.)

9. Beschreibung der M-Reihe und ihrer Linien.

In der ersten Mitteilung über die *M*-Reihe hat M. Siegbahn[1]) verschiedene Linien dahin geführt und die Bezeichnungen α, β, γ_1, γ_2, δ_1, δ_2, ε benutzt. Er gibt indessen an, daß seine Untersuchung „lediglich zur Orientierung der Lage der neuen Reihe" dienen soll und hält nur die α- und β-Linien als sichergestellt. Jetzt kann ich feststellen, daß noch eine dritte Linie der *M*-Reihe gehört. Ich will sie γ nennen. Tab. 3 zeigt, welche Linien der Siegbahnschen Tabellen mit

Tabelle 3.

Platte	Linie nach Verfasser	Linie nach M. Siegbahn	λ	Platte	Linie nach Verfasser	Linie nach M. Siegbahn	λ
	U α	U α	3,905		Pb α	Pb α	5,303
	β	β	3,715	4	β	β	5,095
1	γ	γ_2	3,480	Pb		γ_1 (Bi β)	4,910
U		δ_1	3,363		γ	δ_2	4,695
		δ_2	3,324				
		Cu β_1	3,073		Tl α	Tl α	5,479
			2,941	5	β	β	5,256
				Tl	γ	δ_2	4,826
	Th α	Th α	4,139			ε	4,735
2	β	β	3,941				
Th		γ_1	3,812		Au α	Au α	5,838
	γ	γ_2	3,678		β	β	5,623
				6		γ_1	5,348
	Bi α	Bi α	5,117	Au		γ_2	5,284
	β	β	4,903		γ	δ_1	5,146
3		γ_1	4,726			δ_2	5,102
Bi		δ_1	4,561				
	γ	δ_2	4,532				
		ε	4,456				

α, β und γ bezeichnet werden mögen. Die übrigen Linien rühren wahrscheinlich von Verunreinigungen her.

Bisher habe ich keine anderen Linien als α, β, γ gefunden,

1) M. Siegbahn, l. c.

die mit Sicherheit der M-Reihe zugezählt werden können. Was die gegenseitigen Intensitätsverhältnisse betrifft, so gilt hier, wie für die K- und L-Reihe, daß je kürzere Wellenlänge desto schwächere Linien (-Gruppen). Alle drei Linien sind ziemlich breit und diffus. Dies tritt mehr und mehr hervor je niedriger die Ordnungszahl der Elemente wird, so daß sie allmählich kaum zur Erscheinung kommen. Die γ-Linie ist schon für Uran sehr diffus und ist nur bis Iridium verfolgt. — Mittels Gipses ist die Auflösung zu gering um ein klares Bild über die Konstitution der Linien zu ermöglichen. Thor wurde daher mittels Steinsalzkristall analysiert (die folgenden Elemente erlauben dies nicht mehr). Es erwies sich, daß wenigstens zwei Satelliten der α-Linie hervortraten, eine auf jeder Seite des Schwärzungsmaximum.[1]) Leider werden alle Linien bei so großem Einfallswinkel ziemlich ausgebreitet, und diese fielen außerdem so weit von der Plattenmitte, daß sie schlecht fokussiert wurden. Um den Einfluß dieser Umstände auszuwerten habe ich Linien der K- und L-Reihe (Cl und Ag) von ähnlichen Wellenlängen und derselben Einjustierung photographiert. Auch diese Linien wurden diffus, jedoch in erheblich geringerem Maße, so daß die M-Linien sicher andersartig aufgebaut sind. Die α- und β-Linien der L-Reihe erscheinen doch so verbreitert, daß es wahr wird, daß auch sie zusammengesetzt sind. — Die Photometerkurven zeigen, daß die M-Linien sich unsymmetrisch mit langsam abnehmender Intensität nach kürzeren Wellen erstrecken. Wahrscheinlich sind sie von Liniengruppen gebildet und repräsentieren somit früher Band- als Linienspektra.

Die Photometerkurven zeigen sehr unregelmäßigen Verlauf. Um an eventuellen Linien nicht vorüberzugehen habe ich jedes Schwärzungsmaximum ausgemessen, das in beiden Kurven auftritt. Darum kommen in den Tabellen Werte vor, die keine Deutung erhalten haben und vielleicht nicht von Linien sondern anderen Unebenheiten herstammen. Für einige Elemente habe ich zwei Platten photometriert und dadurch solche Maxima eliminieren können. Auf den Platten wurden die Linien bis

1) Schon aus dem Gipsphotogramme läßt sich dies ahnen, wie M. Siegbahn bereits bemerkt hat.

zu ihrer Mitte gemessen, auf den Kurven dagegen bis zum Schwärzungsmaximum. Darum wurden wenigstens für die α-Linien etwas größere Werte von den Kurven als direkt von Platten erhalten. Die Abweichungen erreichen doch nicht 0,1 Proz. Die Aufspaltung der Hauptlinien ist in mehreren Kurven so weit gegangen, daß ein zweites Maximum auszumessen ist, welches nach der kurzwelligen Seite hin erscheint. So sind für sämtliche entdeckte γ-Linien γ_1 und γ_2 ausgewertet, während noch eine Ausbauchung nach längeren Wellen in einigen Kurven auftritt. Eine α_2-Linie ist nur für Ir, Os, Ta und Ad bestimmbar und an der β-Linie kann man erst bei Er, Ho und Dy ein zweites Maximum konstatieren.

Wie die Tab. 20 zeigt, sind einige Elemente übergangen. Das Quecksilberspektrum ist nicht aufgenommen, weil Hg-Gas für Rohr und Molekularpumpe schädlich ist. Die anderen übersprungenen Elemente habe ich nicht erhalten können. Die Platten, welche von Terbium und Gadolinium aufgenommen wurden, zeigten je nur ein breites Band, das bei 35 bzw. 45 mm Abstand von der Referenzlinie liegt, was der Wellenlänge 9,81 bzw. 10,27 Å. entspricht.

Es geht ferner aus den Tabellen hervor, daß viele Linien fremder Elemente sich auf den Platten zeigen. Ihr Auftreten läßt sich folgenderweise erklären. Chlorsalze haften meistens als Rückstand des benutzten Lötsalz der Anode an. Wolfram rührt von der Glühkathode her. Die Kiesellinien stammen sicherlich vom Glasrohr, Gold- und Bleilinien vom Spalt und Schutz. Eine Linie der Thalliumplatte (Tab. 8) habe ich als die früher nicht entdeckte *Sn l* gedeutet, weil dies mit der Moseleyschen Beziehung $\sqrt{\nu} = a\,(N - b)$ vereinbar ist und die *Sn* $\dot{\alpha}_1$-Linie auf der Platte kräftig hervortritt.

Besonderes Interesse bieten die deutlich hervortretenden Absorptionskanten. Auf den Uranphotogrammen (Tab. 4) setzt ein Absorptionsband bei $\lambda = 3{,}67$ Å ein und erstreckt sich nach kürzeren Wellen hin. Es muß eine Absorptionsgrenze des Silbers sein, welche hier markiert ist. Diese liegt also in der Nähe der β_5-Linie, was in Übereinstimmung ist mit den Absorptionsgrenzmessungen anderer Elemente von de Broglie und Wagner. Eine zweite Absorptionsgrenze des Silbers scheint näher der *U* γ-Linie zu liegen. Die zweite Uranplatte

weist noch eine Absorptionskante auf, welche der Wellenlänge $\lambda = 3{,}07$ Å entspricht. Hier erstreckt sich die Schwärzung nach längeren Wellen hin, was so zu deuten ist, daß die Kante die Grenzfrequenz des Calciums repräsentiert, während Strahlen kürzerer Wellen vom Gipskristall absorbiert werden. In entsprechender Weise erklärt sich das Auftreten der Absorptionskante des Schwefels ($\lambda = 5{,}01$ Å) auf der Goldplatte (Tab. 9). Die Kanten sind in den Tabellen mit g bezeichnet.

10. Messungsresultate.

Für die Berechnungen der Wellenlängen sind die Photometerkurven benutzt. Nur Thor- und Platinplatten wurden direkt ausgemessen, da sie nicht photometriert sind.

Wie schon angegeben ist, beträgt die Unsicherheit der λ-Werte 0,2 bis 0,3 Proz. und die dritte Dezimalstelle sollte also gestrichen werden. Bei Vergleichung von den Linien derselben Platte untereinander kann sie doch nützlich sein und wird daher auch in der zusammenfassenden Tabelle beibehalten.

Mittels der Angaben der Tabellen können die Wellenlängen leicht neu berechnet werden, wenn die Kupfer- und Silberlinien oder die Gitterkonstanten genauer bestimmt werden.

Bezeichnungen der Tabellen.

b und d bezeichnen die in der Platte geritzten Linien.

a_l = Abstand zwischen Referenzlinie und Spektrallinie (bzw. geritzte Linie) l.

φ = streifender Winkel.

λ = Wellenlänge in Ångströmeinheiten.

$\nu = \frac{1}{\lambda}$ = Wellenzahl.

m = Abstand zwischen b und Spektrallinie (bzw. d) auf der Photometerkurve.

r = Abstand zwischen b und Spektrallinie auf der Platte aus m berechnet.

$k = \frac{r}{m}$ = Reduktionsfaktor. — Sämtliche Abstände sind in Millimeter gemessen.

Pür die Platten 1—20 war der Abstand Kristalldrehungsachse—Platte $l = 123{,}78$ mm und Abstand Nullinie—Referenzlinie $m = 43{,}80$ mm.

Die entsprechenden Werte der folgenden Platten waren 124,27 mm und 41,00 mm.

Wo nichts anderes bemerkt wird, ist Gipskristall benutzt worden.

s bedeutet sehr schwach.

In Tab. 20 ist $\Delta = \frac{\sqrt{\nu_r} - \sqrt{\nu_{r+1}}}{N_r - N_{r+1}}$.

r = Ordnungsnummer der Elemente in den Tabellen.

N = Ordnungszahl der Elemente.

Tabelle 4.

92 Uran.

1. Platte 23 $a_b = 40{,}38$ $a_d = 49{,}49$ $k = 0{,}1376$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	66,2	9,11				
α_1	40,7	5,59	45,97	14° 54,1′	3,919	0,5052
β_1	16,5	2,27	42,65	8,2	723	5183
Ag g	10,2	1,40	41,78	13° 55,1′	670	
2. Platte 24 $a_b = 28{,}72$ $a_d = 46{,}89$ $k = 0{,}1390$						
d	130,7	18,17				
α_1	124,0	17,24	45,96	14° 54,0′	3,919	0,5051
β_1	100,0	13,90	42,62	7,6	720	5185
Ag g	94,2	13,10	41,82	13° 56,8′	674	
γ_3	75,0	10,43	39,15	19,6	513	5335
γ_1	71,7	9,97	38,69	13,5	487	5355
γ_2 s	66,5	9,24	37,96	8,4	443	5389
(Ca $\alpha_{1,2}$)	57,5	7,99	36,71	12° 46,1′	369	
	53,5	7,44	36,16	38,5	336	
	50,7	7,05	35,77	33,1	312	5495
(Ca β_1)	23,3	3,24	31,96	11° 40,1′	085	
Ca g	21,5	2,99	31,71	37,1	070	
W $(\alpha_1)_2$	7,0	0,97	29,67	9,1	2,928	

Tabelle 5.

90 Thor.

1. Platte 25 Nicht photometriert.

Linie	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
α	49,7	15° 45,5′	4,139	0,4915
β	46,3	14° 58,7′	3,939	5039
γ	41,8	13° 56,5′	672	5218
	35,3	12° 26,6′	284	5518
2. Platte 1 A Gipskristall. Nicht photometriert.				
α_3	67,3	47° 28,9′	4,143	0,4913
α_1	66,5	13,8	131	4920
α_2	65,5	0,0	116	4929
β	53,7	44° 20,5′	3,934	5042

Tabelle 6.

83 Wismut.

Platte 27 $a_b = 46{,}94$ $a_d = 69{,}23$ $k = 0{,}1384$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	161,0	22,29				
α_1	144,3	19,98	66,92	19° 38,9′	5,125	0,4417
β_1	117,3	16,25	63,19	18° 49,1′	4,917	4510
Cl $\alpha_{1,2}$	93,8	12,99	59,93	5,2	732	
s	75,5	10,45	57,39	17° 30,8′	587	4669
γ_1	69,1	9,58	56,52	19,0	537	4695
γ_2 s	63,3	8,76	55,70	7,8	489	
Cl β_1	53,8	7,37	54,31	16° 48,8′	409	

Tabelle 7.

82 Blei.

Platte 19 $a_b = 47{,}09$ $a_d = 75{,}05$ $k = 0{,}1392$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	200,8	27,96				
(S $\alpha_{1,2}$)	195,4	27,21	74,30	20° 41,2′	5,384	
α_1	184,6	25,70	72,79	21,4	302	0,4343
β_1	156,8	21,83	68,92	19° 30,1′	088	4433
Cl $\alpha_{1,2}$	110,9	15,44	62,55	18° 4,4′	4,729	
γ_1	104,2	14,51	61,60	17° 51,8′	675	4625
γ_2	98,5	13,72	60,81	40,7	629	4648
Cl β_1 s	71,6	9,97	57,06	16° 49,4′	411	4761
s	53,4	7,44	54,53	17,6	263	4843
	30,2	4,21	51,30	15° 30,0′	073	4955
	19,0	2,65	49,74	8,4	3,981	5012

Tabelle 8.

81 Thallium.

Platte 20 $a_b = 42{,}54$ $a_d = 76{,}75$ $k = 0{,}1383$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	247,3	34,21				
α_1	241,5	33,41	75,95	21° 2,2′	5,471	0,4275
(S $\alpha_{1,2}$)	228,1	31,55	74,09	20° 37,9′	371	
β_1	212,0	29,33	71,87	8,6	249	4365
γ_2	159,4	22,05	64,59	18° 31,4′	4,842	4544
γ_1	157,3	21,76	64,30	27,5	826	4552
Cl $\alpha_{1,2}$	145,0	20,06	62,60	4,5	729	
Cl β_1 s	103,5	14,32	56,86	16° 46,1′	397	
s	49,8	6,89	49,43	15° 3,5′	3,960	5026
s	28,5	3,94	46,48	14° 22,1′	782	5142
(S n l)	22,7	3,14	45,68	10,5	733	5146
S n α_1	5,5	0,76	43,30	13° 38,5′	595	

Tabelle 9.

79 Gold.

Platte 15 $a_b = 61{,}79$ $a_d = 83{,}81$ $k = 0{,}1399$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	157,4	22,02				
α_1	152,2	21,29	83,08	22° 33,5′	5,847	0,4136
β_1	122,2	17,10	78,89	21° 40,2′	628	4215
$(S\ \alpha_{1,2})$	87,8	12,27	74,06	20° 37,5′	369	
	83,6	11,69	73,48	29,9	337	
Pb α s	76,0	10,62	72,41	15,9	279	
s	70,5	9,86	71,65	5,8	237	4370
γ_3	62,0	8,67	70,46	19° 50,1′	172	4397
γ_1	58,0	8,11	69,90	42,6	140	4411
$(S\ \beta_1)$	43,8	6,13	67,92	16,2	030	
S g	41,0	5,74	67,53	11,0	006	
Cl $\alpha_{1,2}$	5,8	0,81	62,60	18° 4,5′	4,729	

Tabelle 10.

78 Platin.

Platte 44 Nicht photometriert.

Linie	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
α	22,75	23° 25,1′	6,058	0,4063
β	18,8	22° 31,9′	5,841	4138
$(S\ \alpha_{1,2})$ s	10,4	20° 41,4′	385	4329
γ	9,2	29,8	337	

Tabelle 11.

77 Iridium.

Platte 29 $a_b = 13{,}57$ $a_d = 28{,}06$ $k = 0{,}1384$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	104,7	14,49				
α_1	94,9	13,13	26,70	24° 18,9′	6,276	
α_2	92,0	12,73	26,30	13,4	254	0,3992
	86,5	11,97	25,44	1,7	206	3999
β_1	66,4	9,19	22,76	23° 25,3′	059	4014
Pt α s	62,8	8,69	22,26	18,5	031	4063
Au α	38,0	5,26	18,77	22° 31,5′	5,839	

Tabelle 12.

76 Osmium.

Platte 30 $a_b = 11{,}49$ $a_d = 32{,}24$ $k = 0{,}1400$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$
d	148,2	20,75				
α_1	138,8	19,43	30,92	25° 16,7′	6,508	0,3920
(α_2)	136,0	19,04	30,53	11,3	487	3926
β_1	109,3	15,30	26,79	24° 20,1′	281	3990
	97,3	13,62	25,11	23° 57,2′	188	4020
	95,4	13,36	24,85	58,7	174	

Tabelle 13.

74 Wolfram.

Platte 32 $a_b = 22{,}72$ $a_d = 43{,}96$ $k = 0{,}1388$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$
d	153,0	21,24				
(Si $\alpha_{1,2}$)	143,5	19,92	42,64	27° 58,5′	7,150	
α_1	124,7	17,30	40,02	22,2	007	0,3778
β_1	94,5	13,11	35,83	26° 24,3′	6,778	3841
	40,0	5,56	28,28	24° 40,5′	363	3964
s	24,2	3,36	26,08	10,4	252	3999

Tabelle 14.

73 Tantal.

Platte 33 $a_b = 32{,}25$ $a_d = 50{,}97$ $k = 0{,}1394$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$
d	134,3	18,72				
K $(\alpha_1)_2$	121,3	16,91	49,16	29° 28,5′	7,500	
α_1	90,8	12,66	44,91	28° 29,9′	272	0,3708
(α_2)	86,2	12,10	44,35	22,2	243	3716
(Si $\alpha_{1,2}$)	73,7	10,27	42,52	27° 56,8′	143	
s	68,0	9,48	41,73	46,1	101	
β_1	60,8	8,48	40,73	32,0	046	3767
W α	55,7	7,76	40,01	22,1	007	
K $(\beta_1)_2$	45,0	6,27	38,52	1,5	6,926	
W β_1	25,0	3,49	35,74	26° 23,1′	773	

Tabelle 15.

71 Casseopeium.

Platte 35 $a_b = 40{,}33$ $a_d = 56{,}74$ $k = 0{,}1399$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	117,3	16,41				
α_1	111,6	15,61	55,94	31° 1,5′	7,856	0,3568
β_1	80,0	11,19	51,52	30° 0,9′	625	3621
Ta α_1	32,3	4,52	44,85	28° 29,0′	269	3709
Sn $(\alpha_1)_2$	24,8	3,47	43,80	14,5	212	3722
(Si $\alpha_{1,2}$) s	16,0	2,24	42,57	27° 57,5′	146	3741

Tabelle 16.

70 Aldebaranium.

Platte 38 $a_b = 49{,}10$ $a_d = 64{,}00$ $k = 0{,}1370$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	108,8	14,90				
α_1	93,7	12,84	61,94	32° 22,7′	8,162	0,3500
α_2	89,0	12,20	61,30	14,1	130	3507
β_1	61,0	8,36	57,46	31° 22,1′	7,934	3550
Cp α_1	51,0	6,99	56,09	3,0	862	
Cp β_1	17,5	2,40	51,50	30° 0,7′	624	

Tabelle 17.

68 Erbium.

Platte 39 $a_b = 5{,}73$ $a_d = 17{,}62$ $k = 0{,}1370$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	86,8	11,89				
s	70,0	9,60	15,33	35° 35,3′	8,870	0,3358
s	67,3	9,22	14,95	30,2	852	3361
α_1	61,3	8,40	14,13	19,4	813	3368
β_1	29,2	4,00	9,73	34° 21,7′	603	3409
β_2	25,4	3,48	9,21	15,0	578	3414
s	12,8	1,75	7,48	33° 52,5′	496	3431

Tabelle 18.

67 Holmium.

Platte 40 $a_b = 11{,}17$ $a_d = 26{,}68$ $k = 0{,}1891$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu}\cdot 10^{-4}$
d	82,0	15,51				
α	54,8	10,38	21,55	36° 58,5′	9,168	0,3303
β_1	33,4	6,32	17,49	4,0	8,973	3338
β_2	30,2	5,72	16,89	35° 56,0′	945	3344

Tabelle 19.

66 Dysprosium.

Platte 41 $a_b = 19{,}47$ $a_d = 34{,}37$ $k = 0{,}1461$.

Linie	m	r	a	φ	λ	$\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$
d	102	14,90				
α s	70	10,23	29,70	38° 49,5′	9,556	0,3235
Cl $(\alpha_{1,2})_2$	59	8,63	28,10	8,5	414	3259
Cl $(\alpha_{3,4})_2$	46,6	6,81	26,28	2,7	393	3268
β_1	41	5,99	25,46	37° 52,6′	358	3269
β_2	39,5	5,77	25,24	48,6	344	3271
s	32	4,68	24,15	33,7	292	3281
s	28,7	4,19	23,66	27,1	269	3285

Tabelle 20.

Zusammenstellung.

	λ in Ångströmeinheiten						$\sqrt{\nu} \cdot 10^{-4}$					
Elem.	α_1	α_2	β_1	β_2	γ_1	γ_2	α_1	$\Delta_{\alpha 1}$	β_1	$\Delta_{\beta 1}$	γ_1	$\Delta_{\gamma 1}$
92 U	3,919		3,721		3,487	3,443	0,5052	66	0,5184	71	0,5355	69
90 Th	4,131	4,116	3,934		3,672		4920	72	5042	76	5218	75
83 Bi	5,125		4,917		4,537	4,489	4417	74	4510	77	4695	70
82 Pb	5,302		5,088		4,675	4,629	4343	68	4433	68	4625	73
81 Tl	5,471		5,249		4,826		4275	70	4365	75	4552	71
79 Au	5,847		5,628		5,140		4136	73	4215	77	4411	82
78 Pt	6,058		5,841		5,337		4063	71	4138	75	4329	
77 Ir	6,276	6,254	6,059				3992	72	4063	73		
76 Os	6,508	6,487	6,281				3920	71	3990	75		
74 W	7,007		6,778				3778	70	3841	74		
73 Ta	7,272	7,243	7,046				3708	70	3767	73		
71 Cp	7,856		7,025				3568	68	3621	71		
70 Ad	8,162	8,130	7,934				3500	66	3550	71		
68 Er	8,813		8,603	8,578			3368	65	3409	71		
67 Ho	9,168		8,973	8,945			3303	68	3338	69		
66 Dy	9,556		9,358	9,344			3235		3269			

Es hat sich früher erwiesen, daß die Moseleysche Beziehung $\nu = a\,(N - b)^2$ (a und b Konstanten) für sämtliche Linienserien der K-, L- und l-Reihen eine approximative Gültigkeit hat. Daß die α- und β-Linien der M-Reihe ihr auch folgen, ist schon von M. Siegbahn gezeigt worden und geht nun aus den Differenzen Δ der Tab. 20 hervor. Durch diese wird endlich außerdem festgelegt, daß die zuletzt aufgedeckte γ-Linie derselben Regel gehorcht.

Nach den Theorien von Bohr und Sommerfeld entsteht die M-Strahlung, wenn Elektronen an den dritten Ring zu-

rückkehren. In seiner theoretischen Behandlung der Röntgenspektra zeigt Sommerfeld[1]), daß die α- und β-Linien der M-Reihe nicht mittels des Kombinationsprinzips aus den L-Linien abzuleiten sind. Er findet indessen, daß die Differenz $\nu_\zeta - \nu_{\alpha'}$ ziemlich gut mit dem ν-Werte einer der schwächeren Siegbahnschen M-Linien übereinstimmt.[2]) Diese Linien sind nun in einer γ-Linie reduziert, und Tab. 21 zeigt, daß hier

Tabelle 21.

Elem.	ν_γ	$\nu_\zeta - \nu_{\alpha'}$	Diff. $\cdot 10^{-5}$
92 U	$287 \cdot 10^5$	$296 \cdot 10^5$	− 9
90 Th	272	273	1
83 Bi	220	216	+ 4
82 Pb	214	207	7
81 Tl	207	201	6
79 Au	195	187	8
78 Pt	187	177	10

keine Übereinstimmung vorhanden zu sein scheint, da die Differenzen mit abnehmender Ordnungszahl systematisch wachsen.

Tabelle 22.

	$\nu \cdot 10^{-5}$						
	M-Reihe				L-Reihe		
Elem.	α	β	γ	$\beta - \alpha$	$\alpha - \alpha'$	$\gamma - \alpha$	Δ
92 U	255,2	268,8	286,8	13,6	13,1	226,8	28,3
90 Th	242,1	254,2	272,6	12,1	12,9	209,8	32,3
83 Bi	195,1	203,4	220,4	8,3	6,8	174,1	21,0
82 Pb	188,6	196,5	213,9	7,9	7,9	166,2	22,4
81 Tl	182,8	190,5	207,2	7,7	6,9	164,1	18,7
79 Au	171,0	177,7	194,6	6,7	7,4	152,2	18,8
78 Pt	165,1	171,2	187,4	6,1	5,7	146,7	18,4
77 Ir	159,3	165,0		5,7	5,4	141,9	17,4
76 Os	153,7	159,2		5,5	5,2	136,4	17,2
74 W	142,7	147,5		4,8	4,6	126,0	16,7
73 Ta	137,5	141,9		4,4	4,3	122,5	15,0
71 Cp	127,3	131,2		3,9	3,8	113,3	14,0
70 Ad	122,5	126,0		3,5	3,9	108,4	14,1
68 Er	113,5	116,2		2,7	3,5	99,6	13,9
67 Ho	109,1	111,5		2,4	3,2	95,2	13,9
69 Dy	104,7	106,9		2,2	2,5	92,1	12,6

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 125. 1916.

2) ζ und α' entsprechen β_3 und α_2 in Siegbahns Bezeichnungen.

Nach dem Kombinationsprinzip möchte es sein $\nu_{L\gamma} - \nu_{L\alpha} = \nu_{M\alpha}$. Tab. 22 gibt die Abweichungen Δ von dieser Beziehung an. Dagegen stimmen die Differenzen $\nu_\alpha - \nu_{\alpha'}$ der L-Reihe und $\nu_\beta - \nu_\alpha$ der M-Reihe innerhalb der Versuchsfehler gut überein, wie es schon R. Swinne[1]) gefunden hat (vgl. Tab. 22, Kolonnen 5, 6).

Zusammenfassung.

1. Es hat sich ergeben, daß die ältere Methode charakteristische Röntgenstrahlen im Rohre zu erregen, für die weiche M-Strahlung sich nicht eignet, sondern daß man erheblich bessere Resultate durch Benutzen von Glühkathode und hochtransformierten Wechselstrom erhält, wozu auch geeignete Rohre konstruiert worden sind.

2. Um geeignete Gitterkonstanten zu finden, sind einige früher benutzte Kristalle untersucht und ihre Gitterkonstante nebst den vorher benutzten zusammengestellt.

3. Die Fehlerquellen der Methode sind diskutiert und ihre Einwirkung auf die Resultate ausgewertet, wobei sich ergeben hat, daß die Genauigkeit etwa 0,2—0,3 Proz. beträgt.

4. Die M-Reihe wurde unter Benutzung von Gipskristalle so weit wie möglich durch die Elementenreihe hinweg verfolgt und ist somit für die 16 Elemente von Uran bis Dysprosium, die zur Verfügung standen, untersucht.

5. Es erwies sich, daß außer den früher sichergestellten α- und β-Linien noch eine dritte γ-Linie sicher der M-Reihe angehört, welche auch der Moseleyschen Beziehung folgt.

Die anderen auftauchenden Linien rührten wahrscheinlich von Verunreinigungen her.

6. Jede dieser Hauptlinien ist sehr diffus und breit und ihre Schwärzung nimmt mit abnehmender Wellenlänge langsam ab. Sie bestehen deutlich aus mehreren Einzellinien, die zufolge der geringen Auflösung nicht ganz getrennt erscheinen und deren Lagen und Bau daher nicht näher bestimmt werden können.

---

1) R. Swinne, Phys. Zeitschr. 17. p. 485. 1916.

Die oben angegebenen Wellenlängen der *M*-Reihe sollen später mit Hilfe eines verbesserten Vakuumspektrographen genauer bestimmt werden.

Herrn Privatdozent Dr. M. Siegbahn, der mich zu dieser Untersuchung angeregt hat, möchte ich für das ermutigende Interesse, das er meiner Arbeit gezeigt hat, meinen herzlichsten Dank darbringen. Schließlich sei es mir gestattet der Königl. Physiographischen Gesellschaft zu Lund für die ökonomische Unterstützung der Arbeit aufrichtig zu danken.

Lund, Phys. Inst. d. Univ., 2. Juli 1918.

(Eingegangen 11. Juli 1918.)

8. *Zur sogenannten I. Planckschen Quantentheorie (Zur Quantentheorie des Paramagnetismus);* von *Adolf Smekal.*

Inhaltsübersicht: Einleitung. — § 1. Die mechanische Bewegung des Dipolmodelles und ihre Quantelung nach den Resultaten von F. Reiche. — § 2. Der Mittelwert einer zeitlich veränderlichen Phasenfunktion in der I. Planckschen Theorie. — § 3. Der Zeitmittelwert von $\cos\vartheta$. — § 4. Erste Formel für die Suszeptibilität. — § 5. Zweite Formel für die Suszeptibilität. — § 6. Dritte Formel für die Suszeptibilität § 7. Vergleich mit den Messungsergebnissen und mit der II. Planckschen Theorie.

Einleitung.

Bekanntlich hat die sogenannte I. Plancksche Theorie, welche die quantentheoretisch ausgezeichneten (statischen) Bahnen eines vorgegebenen mechanischen Systems (Atommodelles bzw. Molekülmodelles) als die einzig möglichen ansieht, in der letzten Zeit eine Anzahl außerordentlich bemerkenswerter Ergebnisse gezeitigt. Vor allem ist hier die Theorie der gewöhnlichen Linienspektren zu nennen, deren wichtigste Voraussetzung, die strenge Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung, bisher wohl kaum anders als auf Grund der I. Planckschen Theorie gedeutet worden ist. In der Tat stützt sich auch der einzige bisher bekannt gewordene Beweis der Bohrschen Frequenzbedingung von Einstein[1]) wesentlich auf die Voraussetzungen der I. Planckschen Theorie. Aber die genannte Arbeit von Einstein liefert noch viel mehr: sie gibt gleichfalls zum erstenmal eine Ableitung des Strahlungsgesetzes von jener Voraussetzungslosigkeit bezüglich der besonderen Eigenschaften der absorbierenden und emittierenden Substanz, wie sie der Allgemeinheit der Kirchhoffschen Sätze entspricht, und ergänzt sie

1) A. Einstein, Physik. Zeitschr. p. 18. 121. 1917.

noch überdies durch den ebenso allgemein gehaltenen Beweis des Impulsgleichgewichtes.

Diesen Leistungen hat die II. Plancksche Theorie in ihren verschiedenen Formen[1]) noch nichts Gleichwertiges entgegenzusetzen. Wenn Planck an ihr trotzdem bis auf weiteres unbeirrt festhält, so rechtfertigt sich dies durch den Hinweis darauf, daß es sich bei der Emission von Spektrallinien keineswegs um einen stationären Gleichgewichtszustand zwischen Hohlraumstrahlung und Materie zu handeln scheint.[2]) Erfolgreiche Ansätze zur Ableitung des Strahlungsgesetzes auf Grund gewisser Stoßvoraussetzungen[3]) berechtigen vielleicht zu der Hoffnung, auf ähnlichem Wege die Bohrsche Frequenzbedingung und die Einsteinsche Impulsbetrachtung auch im Rahmen der II. Planckschen Theorie verständlich zu machen. Übrigens gilt die Bohrsche Frequenzbedingung im Gebiete der Röntgenspektren nicht mehr exakt, wenn die Kosselschen Vorstellungen über die Emission von Röntgenlinien zutreffen, ein Umstand, der auch für die II. Plancksche Theorie zu sprechen scheint. Vor allem ist es aber Planck gelungen[4]), das Rotationsspektrum auf Grund seiner zweiten Theorie zu deuten, was um so überraschender ist, als der bloße Anblick desselben nur eine Erklärung auf Grund der I. Theorie zuzulassen scheint.

Wenn man nun das eben genannte Plancksche Argument anerkennt, nach dem die Bohr-Sommerfeldsche Spektrallinientheorie aus der eigentlichen Domäne der II. Planckschen Theorie hinausfällt, so bleibt für den Vergleich mit der I. Planckschen Theorie nur mehr das Rotationsspektrum übrig, bei dem sich aber bisher auf Grund der Messungen noch keine quantitative Entscheidung ermöglichen ließ, falls eine solche überhaupt an einem einzigen Beispiele denkbar wäre.[5]) Man wird daher, vielleicht mit größerer

1) M. Planck, Wärmestrahlung, Leipzig 1913, und Ann. d. Phys. 25. p. 491; 53. p. 241. 1917.

2) M. Planck während der Wolfskehl-Woche in Göttingen, Mai 1918.

3) M. Planck, Berl. Ber. p. 350. 1913; p. 918. 1914.

4) M. Planck, Ann. d. Phys., l. c.

5) Inzwischen hat Hr. G. Hettner in einer bei Abschluß dieser Zeilen erschienenen Arbeit (Ann. d. Phys. 55. p. 476 u. 545. 1918) hier doch eine gewisse Bevorzugung der II. Planckschen Theorie angedeutet gefunden.

Aussicht auf Erfolg, versuchen, einen Vergleich der beiden Theorien im Gebiete der Statistik durchzuführen. Es liegt zwar in der Natur der beiden Theorien, daß sie für hohe Temperaturen miteinander und mit den Resultaten der gewöhnlichen statistischen Mechanik übereinstimmen; wenn aber jene Temperatur, von der angefangen ihr Unterschied unmerklich wird, in oder sogar oberhalb des gewöhnlichen, gut bekannten Temperaturintervalles gelegen ist, so wird man auf das Auftreten meßbarer Divergenzen dennoch hoffen können.

Wenn nun im folgenden versucht wird, einen Vergleich der beiden Theorien an der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen durchzuführen, so soll damit in erster Linie nur bezweckt werden, zu zeigen, daß derartige praktisch recht wesentliche Unterschiede in der Tat auftreten und daß die Ursache derselben im allgemeinen nicht in der Eigenart des gewählten Beispieles begründet ist. Da die Behandlung des Paramagnetismus nach der II. Planckschen Theorie kürzlich von F. Reiche erfolgt ist[1]), so ist hier nur mehr die Darstellung auf Grund der I. Theorie erforderlich und der Vergleich mit der Reicheschen Arbeit. Dabei zeigt sich nun, daß die Rechnung nach der I. Theorie sehr viel einfacher verläuft als nach der II. Theorie, daß man aber eine Reihe von zusätzlichen Einschränkungen vornehmen muß, um eine der Reicheschen wenigstens qualitativ gleichwertige Formel für die Suszeptibilität zu erhalten, was in gewissem Sinne für die II. Theorie zu sprechen scheint.

Der Vergleich mit den Messungen von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis an den vier auch von Reiche zur Prüfung seiner Formel herangezogenen Substanzen fällt eindeutig zugunsten der II. Planckschen Theorie aus. Leider kann man aber diesem Resultate noch keine entscheidende Bedeutung beimessen. Die hier wie bei Reiche zugrunde gelegte Voraussetzung, daß die zu untersuchenden Substanzen aus einer großen Zahl linearer magnetischer Dipole mit konstantem magnetischen Momente bestehen, die in ihrem Schwerpunkte befestigt und, außer um ihre Längsachse, frei drehbar sind, kann im Hinblick auf die Gitterstruktur der Kristalle höchstens als grobe Annäherung an die Wirklichkeit aufgefaßt

1) F. Reiche, Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1918.

werden; auch ist sie offensichtlich nicht geeignet, den nach Gans[1]) anzunehmenden allmählichen Übergang des Paramagnetismus in Meta- und Diamagnetismus zu ergeben. Die gute Übereinstimmung der Reicheschen Resultate mit den Messungen zeigt andererseits, daß die bei Verwendung der II. Planckschen Theorie erhaltene Annäherung für die untersuchten Substanzen doch eine sehr günstige ist, während dies nach dem Folgenden bei Verwendung der I. Planckschen Theorie trotz der dabei zu Hilfe genommenen Zusatzannahmen in erheblich geringerem Maße der Fall ist.

§ 1. Die mechanische Bewegung des Dipolmodelles und ihre Quantelung nach den Resultaten von F. Reiche.

Wir legen für das Folgende die gleichen Voraussetzungen zugrunde, wie sie von Reiche in seiner bereits mehrfach genannten Arbeit angenommen worden sind: Die betrachtete Substanz bestehe aus einer sehr großen Anzahl gleichbeschaffener linearer Dipole vom magnetischen Momente m, die unter dem Einflusse eines homogenen Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ Bewegungen um ihre als ruhend gedachten Schwerpunkte ausführen. Die durch die Quantenansätze von Sommerfeld, Epstein und Schwarzschild bestimmten „statischen" Dipolbewegungen sollen nach der im folgenden anzuwendenden I. Planckschen Theorie überhaupt die einzig möglichen sein. Nach der II. Theorie ist ihre Kenntnis aber ebenfalls erforderlich, weil sie ja dort die Grenzen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit im Phasenraume festlegen. Wir stellen zunächst die daher schon von Reiche erhaltenen Resultate der Quantelung der Dipolbewegungen zusammen, sowie die in Betracht kommenden Formeln der Integration der Bewegungsgleichungen.[2])

Wenn die z-Achse eines gewöhnlichen kartesischen Koordinatensystems mit der Feldrichtung von $\mathfrak{H}$ zusammenfällt und die räumliche Lage des Dipols durch den Polarwinkel ϑ und das Azimut φ festgelegt wird, so beträgt die Energie des Dipols

$$W = \frac{J}{2}(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2) + m\mathfrak{H}(1 - \cos\vartheta), \tag{1}$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 49. p. 149. 1916.
2) F. Reiche, l. c. §§ 1 u. 4.

oder mit Hilfe der zu ϑ und φ kanonisch konjugierten Impulse p_ϑ und p_φ ausgedrückt:

$$W = \frac{p_\vartheta^2}{2J} + \frac{p_\varphi^2}{2J\sin^2\vartheta} + m\mathfrak{H}(1-\cos\vartheta). \tag{1a}$$

J bedeutet das Trägheitsmoment der Dipole. Da φ eine zyklische Koordinate ist, ist

$$p_\varphi = \beta \tag{2}$$

eine Konstante und die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (1a) ist in den Koordinaten ϑ und φ durch Separation der Variablen vollständig integrierbar. Diese Integration ergibt die beiden „Integrale" der Bewegungsgleichungen

$$J\int\frac{d\vartheta}{p_\vartheta} = t - t_0 \tag{3}$$

und

$$\varphi - \beta\int\frac{d\vartheta}{\sin^2\vartheta\cdot p_\vartheta} = \gamma, \tag{4}$$

worin t_0 und γ neue willkürliche Konstanten bedeuten. Die vier Integrale (1a), (2), (3), (4) enthalten das Resultat der vollständigen Integration der Bewegungsgleichungen, insbesondere bringt (3) den Zusammenhang zwischen den Koordinaten und Impulsen mit der Zeit t zur Darstellung. Der in den Integralen in (3) und (4) auftretende Impuls p_ϑ ist nach (1a) und (2):

$$p_\vartheta = \sqrt{2JW - 2Jm\mathfrak{H}(1-\cos\vartheta) - \frac{\beta^2}{\sin^2\vartheta}}. \tag{5}$$

Die Konstante γ stellt den Ausgangswert des Winkels φ dar und kommt wegen ihrer dynamischen Bedeutungslosigkeit in den Quantenbedingungen überhaupt nicht vor. Die eine der Quantenbedingungen,

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi = 2\pi\beta = n_2 h, \tag{6}$$

ergibt direkt die nach der I. Planckschen Theorie allein zulässigen Werte für den Winkelimpuls p_φ (2). Die zweite Quantenbedingung

$$\oint p_\vartheta\, d\vartheta = n_1 h, \tag{7}$$

ergibt in Verbindung mit (6) die nach der I. Planckschen Theorie allein zulässigen Werte der Energie (1a) in erster Näherung:

$$W = \frac{(n_1 + |n_2|)^2 h^2}{8\pi^2 J} + m\mathfrak{H}. \tag{8}$$

Während die Quantenzahl n_1 nach Reiche nur positiv-ganzzahlig sein kann oder Null,

$$n_1 \geqq 0, \tag{9}$$

kann n_2 auch eine negative ganze Zahl darstellen. Die Näherung, welcher der Energieausdruck (8) entspricht, setzt voraus, daß

$$\mathfrak{H} \ll \frac{h^2}{8\pi^2 J m} \tag{10}$$

ist und daß in den Formeln alle Glieder von höherer als der ersten Ordnung in

$$J m \mathfrak{H} = a \tag{11}$$

fortgelassen werden können. Infolge dieser Näherung verliert die Formel (8) für $n_1 = 0$, $n_2 = 0$ ihre Gültigkeit. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, daß

$$W_{\substack{n_1=0\\n_2=0}} = 0 \tag{12}$$

ist, woraus aus (1), (2) und (6) folgt, daß

$$\cos\vartheta_{\substack{n_1=0\\n_2=0}} = 1 \tag{13}$$

beträgt.

§ 2. Der Mittelwert einer zeitlich veränderlichen Phasenfunktion in der I. Planckschen Theorie.

Die Berechnung der Suszeptibilität χ setzt die Kenntnis des mittleren magnetischen Momentes (pro Grammolekül) $\overline{\mathfrak{M}}$ aller Dipole in der Richtung des äußeren Feldes $\mathfrak{H}$ voraus:

$$\chi = \frac{\overline{\mathfrak{M}}}{\mathfrak{H}}. \tag{14}$$

Der Beitrag eines Dipoles zum gesamten magnetischen Momente beträgt nach dem Vorangehenden

$$m\cos\vartheta\,. \tag{15}$$

Offenbar kann es sich aber bei (15) nur um den *momentanen* Beitrag des Dipoles handeln, da ja ϑ wegen (3) während der Bewegung des Dipoles veränderlich ist und zwischen zwei festen Grenzen, die den von $\mathfrak{H}$ unabhängigen Verzweigungsstellen der Wurzel p_ϑ (5) entsprechen, schwankt. [Der Integrationsweg im vollständigen Quantenintegrale (7) umläuft diese beiden Verzweigungsstellen in positivem Sinne.] Es handelt sich also im folgenden um die Bestimmung des Mittelwertes einer zeitlich veränderlichen Phasenfunktion in der I. Planckschen Theorie, nämlich von $\cos\vartheta$.

Denkt man sich die Bewegungsgleichungen eines „quantelbaren" (bedingt periodischen) Systems mit Hilfe der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung vollständig integriert, so erhält man bekanntlich jene zwei Reihen von Integralen, die Jacobi als „Hamiltonsche Form" der Integrale bezeichnet. Wenn wir, wie üblich, die rechten Seiten dieser Integrale mit

$$a_1, a_2, \ldots a_f, \beta_1, \beta_2, \ldots \beta_f \tag{16}$$

benennen, wo f die Anzahl der Freiheitsgrade bedeutet, so sind diese Größen bis auf

$$\beta_1 = t + t_0$$

willkürliche Konstanten, darunter a_1 die Energiekonstante. Eine beliebige Phasenfunktion u des Systems, d. h. eine beliebige Funktion seiner Koordinaten und Impulse, ist dann offenbar eine Funktion dieser willkürlichen Konstanten und der die Zeit enthaltenden Größe β_1

$$u = u\,(a_1 \ldots a_f, \beta_2 \ldots \beta_f, t + t_0)\ .$$

Bei den sogenannten eindeutigen Systemen, auf die wir uns hier der Einfachheit halber beschränken können, legen nun die Epstein-Schwarzschildschen Quantenbedingungen[1]) die willkürlichen Konstanten $a_1 \ldots a_f$ als Funktionen der Quantenzahlen $n_1, n_2, \ldots n_f$ und gewisser Systemkonstanten fest; die Konstanten $\beta_2 \ldots \beta_f$ bleiben aber noch willkürlich.

Wenn wir nun den durch eine bestimmte Kombination ganzzahliger Werte von $n_1, n_2, \ldots n_f$ charakterisierten Quanten-

1) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916; K. Schwarzschild, Berl. Ber. p. 548. 1916.

zustand herausgreifen und uns die in ihm gerade befindlichen Systeme getrennt von den übrigen beobachtet denken, so werden wir für die Funktion u lauter verschiedene Werte finden, je nachdem zu welchem Zeitmomente die Beobachtung stattfand und je nachdem, welche Werte $\beta_2 \dots \beta_f$ das speziell gewählte System gerade besaß. Der makroskopisch beobachtbare Mittelwert $\bar{u}$, der sich ergeben würde, wenn der hervorgehobene Quantenzustand zugleich der einzig vorhandene wäre, müßte daher ein $n$faches Mittel, von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$ und über alle zuverlässigen Werte von $\beta_2 \dots \beta_f$ sein. Dieses Mittel ist, wie Burgers, gestützt auf die Periodizitätseigenschaften der bedingt periodischen Systeme gezeigt hat[1]), mit dem gewöhnlichen Zeitmittel identisch. Bedeutet nämlich Ω die „Periodenzelle" des bedingt periodischen Systems, so ist der Zeitmittelwert von u

$$(17) \qquad \bar{u}(\alpha_1 \dots \alpha_r) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u(\alpha_1 \dots \alpha_f, \beta_2 \dots \beta_f, \beta_1)\, d\beta_1\, d\beta_2 \dots d\beta_f .$$

Der Zeitmittelwert ist also von den willkürlichen Werten von $\beta_2 \dots \beta_f$ unabhängig und ist daher — im Wege der Quantenbedingungen — durch die Quantenzahlen völlig eindeutig bestimmbar.

Nun ist die Verteilungsfunktion nach der I. Planckschen Theorie

$$(18) \qquad w_{n_1, n_2, \dots n_f} = \frac{p_{n_1, n_2, \dots n_f}\, e^{-\frac{\varepsilon_{n_1, n_2, \dots n_f}}{kT}}}{\sum_{n_1} \cdots \sum_{n_f} p_{n_1, n_2, \dots n_f}\, e^{-\frac{\varepsilon_{n_1, n_2, \dots n_f}}{kT}}},$$

wo $\varepsilon_{n_1, n_2, \dots n_f}$ die zu den Quantenzahlen $n_1, n_2, \dots n_f$ gehörige Energie und $p_{n_1, n_2, \dots n_f}$ eine vorgegebene Gewichtsfunktion darstellt. Denkt man sich in den Zeitmittelwert (17) an Stelle der α die Quantenzahlen eingeführt, so ist der gesuchte Mittelwert von u über die nach der I. Planckschen Theorie allein zulässigen „gequantelten" Systemzustände

$$\bar{u} = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_f} w_{n_1 \dots n_f}\, \bar{u}_{n_1 \dots n_f}$$

---

1) J. M. Burgers, Versl. Amsterdam 25. Nov. 1916. p. 849; Ann. d. Phys. **52**. p. 193. 1917.

oder

$$(19)\qquad \bar{u} = \frac{\sum_{n_1} \cdots \sum_{n_f} p_{n_1 \ldots n_f}\, \bar{u}_{n_1 \ldots n_f}\, e^{-\frac{\varepsilon_{n_1 \ldots n_f}}{kT}}}{\sum_{n_1} \cdots \sum_{n_f} p_{n_1 \ldots n_f}\, e^{-\frac{\varepsilon_{n_1 \ldots n_f}}{kT}}}.$$

k und T bedeuten hier wie in (18) die Boltzmannsche Konstante und die absolute Temperatur, wie gewöhnlich. Die Wahl der Gewichtsfunktion $p_{n_1 \ldots n_f}$ steht im allgemeinen frei[1]); man hat sie bisher stets gleich Eins gesetzt, woran auch im folgenden festgehalten werden soll.

Die der Formel (19) entsprechende Gleichung der II. Planckschen Theorie enthält zwei Mittelwerte: an Stelle von $\varepsilon_{n_1 \ldots n_f}$ und $\bar{u}_{n_1 \ldots n_f}$ treten nämlich die Mittelwerte von ε und u über das entsprechende Elementargebiet im Phasenraume. Die notwendigen Rechnungen sind demgemäß bei der II. Planckschen Theorie im allgemeinen verwickelter und weitläufiger als bei der I. Theorie.

§ 3. Der Zeitmittelwert von cos ϑ.

Die Anwendung der Formel (19) zur Berechnung von χ bzw. $\overline{\mathfrak{M}}$ (14) erfordert also zunächst die Bestimmung des Zeitmittelwertes von $\cos\vartheta$ — eine Aufgabe, die vorerst von der Quantentheorie ganz unabhängig ist. Sie wird hier noch dadurch besonders erleichtert, daß die Dipolbewegung quasiperiodisch ist und die Änderung von $\cos\vartheta$ von der Koordinate φ gänzlich unbeeinflußt bleibt. Wenn also P die Periode der Schwankung von ϑ zwischen den den beiden von $\mathfrak{H}$ unabhängigen Verzweigungsstellen der Wurzel p_ϑ entsprechenden Grenzwerten bedeutet, so ist der gesuchte Zeitmittelwert, der nach dem Vorangehenden bloß eine Funktion der beiden Konstanten W und β sein kann,

$$\overline{\cos\vartheta}_{W,\beta} = \frac{\int_0^P \cos\vartheta\, dt}{\int_0^P dt}.$$

1) Vgl. hierzu aber A. Smekal, Physik. Zeitschr. 19, p. 137. 1918.

Führt man hierin nun mit Hilfe von

$$p_\vartheta = J\dot{\vartheta}$$

ϑ als Integrationsveränderliche ein, so ergibt sich [vgl. auch (3)]

$$\overline{\cos\vartheta}_{W,\beta} = \frac{\oint \frac{\cos\vartheta\, d\vartheta}{p_\vartheta}}{\oint \frac{d\vartheta}{p_\vartheta}}. \tag{20}$$

Genau dasselbe Resultat, nur nach einer in diesem Falle umständlicheren Rechnung, hätte sich ergeben, wenn wir die allgemeinere Burgerssche Formel (17) zugrunde gelegt hätten.

Zur Berechnung von (20) setzen wir

$$\oint \frac{\cos\vartheta\, d\vartheta}{p_\vartheta} = A,$$

$$\oint \frac{d\vartheta}{p_\vartheta} = B.$$

Da wir ebenso wie Reiche nach Potenzen von a (11) entwickeln und nur die Glieder 1. Ordnung beibehalten wollen, brauchen wir das Nennerintegral B überhaupt nur für $a = 0$ zu berechnen, da sich herausstellen wird [und wegen (14) auch herausstellen muß], daß A kein Glied nullter Ordnung enthält. Setzt man

$$\cos\vartheta = x\ ,$$

so wird

$$A = \oint \frac{x\,dx}{\sqrt{2JW(1-x^2) - 2a(1-x)(1-x^2) - \beta^2}}$$

$$\sim \oint \frac{x\,dx}{\sqrt{2JW(1-x^2) - \beta^2}} + a \oint \frac{x(1-x)(1-x^2)\,dx}{[2JW(1-x^2) - \beta^2]^{3/2}},$$

$$B \sim \oint \frac{dx}{\sqrt{2JW(1-x^2) - \beta^2}}.$$

Nach dem Vorgange von Sommerfeld[1]) berechnen wir diese Integrale mittels des Residuensatzes. Mit Hilfe der Abkürzung

$$1 - \frac{\beta^2}{2JW} = \varrho^2 \tag{21}$$

gewinnt man die Form

1) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 491. 1916.

$$(22)\quad \begin{cases} A_1 = \oint \dfrac{x\,dx}{\sqrt{2JW(1-x^2)-\beta^2}} = \dfrac{1}{\sqrt{2JW}} \oint \dfrac{x\,dx}{\sqrt{\varrho^2-x^2}}\,, \\ A_2 = \oint \dfrac{x(1-x)(1-x^2)\,dx}{[2JW(1-x^2)-\beta^2]^{3/2}} = \dfrac{1}{(2JW)^{3/2}} \oint \dfrac{x(1-x)(1-x^2)\,dx}{(\varrho^2-x^2)^{3/2}}\,, \\ B \sim \dfrac{1}{\sqrt{2JW}} \oint \dfrac{dx}{\sqrt{\varrho^2-x^2}}\,. \end{cases}$$

Die Verzweigungsstellen der Wurzeln, die der Integrationsweg in der komplexen Ebene in positivem Sinne umläuft, sind also $x = \pm\varrho$; wir nehmen diesen aber so, daß er auch die entsprechenden Verzweigungsstellen der unverkürzten (nicht nach Potenzen von α entwickelten) Wurzel p_φ umgibt. Deformiert man jetzt diesen Integrationsweg zu einem negativen Umlauf um die singulären Stellen der Integranden, so kommen da bei obigen Integralen nur die Pole bei $x = \infty$ in Betracht, an denen die Wurzel positiv imaginäre Werte besitzt.[1]) Für A_1 ist das Residuum an der Stelle $x = \infty$ gleich Null, daher ist

$$(23)\qquad A_1 = 0\,.$$

Das Residuum des Integranden von A_2 findet man, indem man

$$x = \frac{1}{y}$$

setzt und in der Entwicklung nach Potenzen von y den Koeffizienten von $1/y$ aufsucht. Diese Entwicklung lautet

$$-\frac{i}{y^3}(1-y-y^2+y^3)\left(1+\frac{3}{2}\varrho^2y^2+\ldots\right),$$

das Residuum ist also

$$\Re_\infty = -i\left(\frac{3}{2}\varrho^2-1\right);$$

infolgedessen ergibt sich für A_2

$$(24)\qquad A_2 = -\frac{2\pi\left(\frac{3}{2}\varrho^2-1\right)}{(2JW)^{3/2}}\,.$$

Für den Integranden des Ausdruckes für B ergibt sich schließlich

$$\Re_\infty = +i$$

und daher

1) Vgl. dazu F. Reiche, l. c. § 3.

$$B \sim \frac{2\pi}{\sqrt{2JW}}. \tag{25}$$

Mit Hilfe der Formeln (20) bis (25) ergibt sich also für den gesuchten Zeitmittelwert von $\cos\vartheta$ in erster Näherung

$$\overline{\cos\vartheta}_{W,\beta} = \frac{\alpha}{2}\,\frac{3\beta^2 - 2JW}{(2JW)^2}. \tag{26}$$

Nach der I. Planckschen Quantentheorie können aber die Konstanten W und β nur die durch die Beziehungen (6) und (8) festgelegten Werte besitzen. Wenn man diese Werte einsetzt, so ergibt sich

$$\overline{\cos\vartheta}_{n_1 n_2} = \frac{2\pi^2\alpha}{h^2}\,\frac{3n_2^2 - (n_1 + |n_2|)^2}{(n_1 + |n_2|)^4}; \tag{27}$$

dies ist also der Zeitmittelwert von $\cos\vartheta$ für jeden einzelnen Quantenzustand. Offenbar versagt diese Formel für $n_1 = 0$, $n_2 = 0$, was aber nicht wundernehmen kann, da ja (27) durch Entwicklung nach Potenzen von α und *Verzicht* auf die Glieder höherer Ordnung gewonnen wurde. Um

$$\overline{\cos\vartheta}_{\substack{n_1=0\\n_2=0}}$$

zu finden, muß man also auf die vollständigen Formeln zurückgreifen. Nach (13) folgt unmittelbar

$$\overline{\cos\vartheta}_{\substack{n_1=0\\n_2=0}} = 1; \tag{28}$$

dieser Wert entspricht der Energie Null (12) und ist daher unabhängig von der Größe des äußeren Feldes $\mathfrak{H}$.

§ 4. Erste Formel für die Suszeptibilität.

Nach (19) ist nun nur noch die Kenntnis der Verteilungsfunktion $w_{n_1 n_2}$ erforderlich, um aus (27) bzw. (28) das resultierende mittlere magnetische Moment und damit die Suszeptibilität zu erhalten. Nach (8), (12) und (13) ist

$$w_{n_1 n_2} = \frac{e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{kT}}}{S}, \tag{29}$$

wo S die Summe

$$S = 1 + e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}} \sum_{n_1}{}' \sum_{n_2} e^{-\sigma(n_1 + |n_2|)^2} \tag{30}$$

darstellt und σ die Abkürzung

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}. \tag{31}$$

Der Strich zwischen den beiden Summenzeichen in (30) soll andeuten, daß die Wertekombination $n_1 = 0$, $n_2 = 0$ bei der Summation nicht zu berücksichtigen ist. Letztere ist sonst nach (9) über alle positiven Werte von n_1 und alle positiven und negativen Werte von n_2 zu erstrecken, d. h. über die Gitterpunkte der positiven Haltebene. Während jedem Punkte (n_1, n_2) ein symmetrisch gelegener gleichwertiger Punkt $(n_1, -n_2)$ entspricht, nehmen die Punkte $(n_1, 0)$ eine gewisse Sonderstellung ein. Die Ausführung der Summation ergibt infolgedessen

$$S = 1 + e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma n^2}.^{1}) \tag{32}$$

Das Magnetfeld kommt also auch im Ausdrucke für die Verteilungsfunktion vor, wenn man die I. Planckschе Theorie zugrunde legt. Im Gegensatze hierzu hebt es sich bei der II. Planckschen Theorie von selbst aus der Verteilungsfunktion hinweg.

Für die Suszeptibilität ergibt sich nun nach (14), (19), (27) und (28):

$$\chi = \frac{Nm}{\mathfrak{H}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \overline{\cos \vartheta}_{n_1 n_2} w_{n_1 n_2}$$

oder

$$\chi = \frac{Nm}{\mathfrak{H}} \frac{1 + \frac{2\pi^2 J m \mathfrak{H}}{h^2} e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}} \sum_{n_1}' \sum_{n_2} \frac{3n_2^2 - (n_1 + |n_2|)^2}{(n_1 + |n_2|)^4} e^{-\sigma(n_1 + |n_2|)^2}}{1 + e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}} \sum_{n_1}' \sum_{n_2} e^{-\sigma(n_1 + |n_2|)^2}}, \tag{33}$$

N bedeutet die Avogadrosche Zahl. Der Nenner von (33) ist die bereits berechnete Summe S (32). Die Zählersumme

---

1) Diese Formeln sind von den von Reiche ursprünglich (l. c. § 9, p. 422) für die Verteilungsfunktion nach der I. Planckschen Theorie angegebenen etwas verschieden, weil dort der Sonderstellung des Gliedes $n_1 = 0$, $n_2 = 0$) nicht Rechnung getragen wurde. Nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Dr. F. Reiche sind die Formeln in der obigen Weise zu schreiben, wie man sich auch leicht auf Grund der im Text zitierten Formeln überzeugt.

zerfällt in zwei Teilsummen, die ebenfalls leicht zu berechnen sind. Zunächst ist

$$\sum_{n_1}\sum_{n_2}\frac{e^{-\sigma(n_1+|n_2|)^2}}{(n_1+|n_2|)^3}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n+1}{n^3}e^{-\sigma n^2};$$

ferner ist wegen

$$\sum_{a=0}^{n}a^2=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

$$\sum_{n_1}\sum_{n_2}\frac{n_2^2}{(n_1+|n_2|)^4}e^{-\sigma(n_1+|n_2|)^2}=\frac{1}{3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(n+1)(2n+1)}{n^3}e^{-\sigma n^2}.$$

Setzt man dies in (33) ein, so folgt

$$\chi=\frac{Nm}{\mathfrak{H}}\frac{1+\frac{2\pi^2 m J\mathfrak{H}}{h^2}e^{-\frac{m\delta}{kT}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n+1}{n^3}e^{-\sigma n^2}}{1+e^{-\frac{m\delta}{kT}}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)e^{-\sigma n^2}}. \tag{34}$$

Wie man sieht, geht das Feld in den Ausdruck für χ ein und verschwindet auch daraus nicht, wenn man $e^{-\frac{m\delta}{kT}}$ in erster Näherung durch Eins ersetzen würde. An und für sich wäre dieses Verhalten durchaus zulässig, da die Suszeptibilität nach den Messungen von Honda[1]) für gewisse Substanzen mit wachsendem Felde merklich abnimmt. Betrachtet man aber das magnetische Moment $\overline{\mathfrak{M}}=\chi\mathfrak{H}$, so würde sich für $\mathfrak{H}=0$ ein von Null verschiedener Wert ergeben, was man wohl ablehnen muß. Dieses Restmoment würde gerade von jenen Dipolen herrühren, für die $n_1=n_2=0$ ist, die daher nach (13) sämtlich in der Richtung des Feldes unveränderlich verharren sollen. Dieser Umstand legt es nahe, anzunehmen, daß es auch Dipole geben könnte, die gerade die entgegengesetzte Lage besitzen und die Wirkung der ersteren kompensieren. Diese Lage kann die „Quantelung" der Dipolbewegungen selbstverständlich nicht als Grenzfall ergeben, da sie ja überhaupt labil ist und nicht als Grenzfall eines dynamischen Vorganges aufgefaßt werden kann. Man könnte aber trotzdem versuchen, die Hypothese der Existenz solcher Zustände nach der I. Planckschen

1) K. Honda, Ann. d. Phys. **32**. p. 1027. 1910.

Theorie einzuführen und durch diese Abänderung die bisher unbrauchbare Formel (34) zu korrigieren.[1])

Für diesen hypothetischen Nullpunktszustand ist offenbar

$$\cos\vartheta = -1\,,$$

daher nach (1) die Energie

$$W = 2m\mathfrak{H}\,.$$

Nimmt man also diesen Dipolzustand zu den übrigen von der I. Planckschen Theorie zugelassenen Zuständen hinzu, so ergibt sich

$$(35)\quad \overline{\mathfrak{M}} = Nm\,\frac{1 - e^{-\frac{2m\mathfrak{H}}{kT}} + \frac{2\pi^2 mJ\mathfrak{H}}{h^2}\,e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n+1}{n^3}\,e^{-\sigma n^2}}{1 + e^{-\frac{2m\mathfrak{H}}{kT}} + e^{-\frac{m\mathfrak{H}}{kT}}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\,e^{-\sigma n^2}}\,.$$

Setzt man hierin $\mathfrak{H} = 0$, so verschwindet das Moment nun in der Tat, während man für $T = 0$, das maximale Moment Nm, also die Sättigung, erhält.

Für kleine Felder $\mathfrak{H}$ und nicht allzu tiefe Temperaturen kann man die e-Potenzen entwickeln und bloß Glieder I. Ordnung beibehalten. Dann ergibt sich aus (35) für die Suszeptibilität

$$\chi_1 = 2m^2 N\cdot\frac{\frac{1}{kT} + \frac{\pi^2 J}{h^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2n+1)}{n^3}\,e^{-\sigma n^2}}{2 + \sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\,e^{-\sigma n^2}}\,.$$

Indem man noch die Größe Θ einführt,

$$(36)\qquad \Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}\,,$$

die mit σ (31) durch die Formel zusammenhängt

$$(37)\qquad \frac{1}{\sigma} = \frac{T}{\Theta}\,,$$

erhält man die für die Berechnung bequemere Formel

$$(38)\qquad \frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_1 = \frac{8\sigma + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2n+1)}{n^3}\,e^{-\sigma n^2}}{2 + \sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\,e^{-\sigma n^2}}\,.$$

---

1) Diesen Verbesserungsvorschlag verdankt der Verfasser Hrn. Prof. A. Einstein.

Zur Unterscheidung von den späteren Formeln wurde hier χ mit dem Index I versehen. Die Tab. 1 enthält die nach dieser Formel berechneten Werte von

$$\log\left(\frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_1\right), \quad \text{bzw.} \quad \frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_1.$$

Die in der 3. und 4. Spalte stehenden Zahlen sind die Größen

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n^2} x^{n^2} \tag{39}$$

und

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\, x^{n^2}, \tag{40}$$

die den in (38) auftretenden Ausdrücken gleich werden, wenn man

$$e^{-\sigma} = x \tag{41}$$

Tabelle 1.

σ	$\log\frac{1}{\sigma}$	$f(x)$	$g(x)$	$\log\left(\frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_1\right)$	$\frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_1$	$\log\frac{\chi_{II}}{\chi_0}$	$\frac{\chi_{II}}{\chi_0}$
1,8	− 0,252	0,4964	0,4996	+0,997	9,934	− 0,003	0,994
1,5	− 0,174	0,6709	0,6818	+0,877	7,534	− 0,007	0,984
1,2	− 0,081	0,9087	0,9449	+0,733	5,403	− 0,017	0,962
1,0	0,000	1,1151	1,1961	+0,618	4,151	− 0,030	0,932
0,9	0,045	1,2369	1,3584	+0,554	3,577	− 0,041	0,911
0,8	0,097	1,3737	1,5570	+0,483	3,040	− 0,054	0,882
0,7	0,155	1,5283	1,8069	+0,405	2,540	− 0,073	0,846
0,6	0,223	1,7044	2,1323	+0,317	2,077	− 0,097	0,799
0,5	0,301	1,9072	2,5772	+0,218	1,651	− 0,131	0,740
0,4	0,398	2,1445	3,2273	+0,102	1,264	− 0,178	0,665
0,3	0,522	2,4293	4,2795	− 0,039	0,915	− 0,246	0,568
0,2	0,699	2,7862	6,3115	− 0,222	0,600	− 0,355	0,441
0,15	0,824	3,0075	8,2857	− 0,344	0,453	− 0,440	0,363
0,12	0,921	3,1614	10,2230	− 0,435	0,367	− 0,510	0,309
0,10	1,000	3,2765	12,1340	− 0,508	0,310	− 0,569	0,270
0,09	1,045	3,338	13,396	− 0,550	0,282	− 0,603	0,249
0,08	1,097	3,404	15,004	− 0,597	0,253	− 0,644	0,227
0,07	1,155	3,474	16,969	− 0,649	0,224	− 0,689	0,205
0,06	1,223	3,552	19,616	− 0,709	0,1956	− 0,742	0,1811
0,05	1,301	3,634	23,298	− 0,780	0,1660	− 0,807	0,1560
0,04	1,398	3,726	28,763	− 0,867	0,1359	− 0,888	0,1295
0,03	1,522	3,830	37,769	− 0,979	0,1050	− 0,994	0,1014
0,02	1,699	3,955	55,62	− 1,139	0,0727	− 1,148	0,0711
0,01	2,000	4,116	108,1	− 1,415	0,0385	− 1,419	0,0381
0,002	2,699		519,8			− 2,064	0,0086
0,001	3,000		1028,0			− 2,360	0,0044
0,000	∞	4,491	∞				

setzt. Kurve I in Fig. 1 (p. 395) stellt den Verlauf von

$$\log\left(\frac{4k\Theta}{m^2N}\chi_1\right) \quad \text{mit} \quad \log\frac{1}{\sigma}$$

graphisch dar. Zum Vergleich sind in Fig. 2 die Messungen von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis an wasserfreien und kristallisiertem Mangansulf t, an wasserfreiem Ferrisulfat und kristallisiertem Ferrosulfat ebenfalls bilogarithmisch, $\log\chi$ als Funktion von $\log T$, aufgetragen. Wie man sieht, ist der Charakter der theoretischen Kurve ein ganz anderer, als ihn die Messungen erfordern würden. Gl. (38) steht also mit der Erfahrung in Widerspruch.

§ 5. Zweite Formel für die Suszeptilität.

Da somit der Versuch als mißlungen anzusehen ist, das für $\mathfrak{H} = 0$ verbleibende Restmoment durch Berücksichtigung der labilen Zustände mit der potentiellen Energie $2m\mathfrak{H}$ zu kompensieren, so bleibt nicht anderes übrig, als den Quantenzustand $n_1 = 0$, $n_2 = 0$, der dessen Auftreten verschuldet[1]), überhaupt auszuschließen.[2]) Dann fallen die exponentiellen Glieder in $\mathfrak{H}$ weg und es ergibt sich aus (34)

$$\chi_{II} = \frac{2\pi^2 m^2 JN}{h^2} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n^2} e^{-\sigma n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma n^2}}. \tag{42}$$

Mit Rücksicht darauf, daß

$$\chi_0 = \frac{2\pi^2 m^2 JN}{h^2} = \frac{m^2 N}{4k\Theta}, \tag{42a}$$

der Nullpunktswert von χ_{II} ist, und mit Benutzung der Abkürzungen (39) und (40) ist

$$\frac{\chi_{II}}{\chi_0} = \frac{f(x)}{g(x)}, \tag{43}$$

wo x mit σ wieder durch (41) zusammenhängt.

---

1) Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Schwierigkeit mit dem Auftreten des Restmomentes ähnlichen Charakters ist, wie die bei der „Entartung" eines eindeutigen Systems zu einem „entarteten" System von einer geringeren Zahl von Freiheitsgraden auftretenden Schwierigkeiten.

2) Dadurch erhält das Dipolsystem also eine Nullpunktsenergie, wie sie in der II. Planckschen Theorie von Anfang an enthalten ist.

Für sehr tiefe Temperaturen ist σ sehr groß, so daß man $f(x)$ und $g(x)$ schon beim zweiten Gliede abbrechen kann. In dieser Näherung ergibt sich dann

$$\chi_{II} = \chi_0 \left(1 - \frac{35}{24} e^{-3\sigma}\right). \tag{44}$$

Für hohe Temperaturen ist σ außerordentlich klein. Dann nähert sich der Zähler $f(x)$ dem Ausdrucke

$$\lim_{\sigma=0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n^3} e^{-\sigma n^2} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = \frac{\pi^2}{3} + 1 + \frac{1}{8} + \frac{1}{27} + \ldots$$
$$= 4{,}491\ldots$$

Den Nenner $g(x)$ hingegen kann man durch ein Integral approximieren:

$$\lim_{\sigma=0} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma n^2} = \int_0^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma n^2} dn$$
$$= \lim \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\right).$$

Mit Berücksichtigung von (37) ergibt sich also für hohe Temperaturen genähert

$$\chi_{II} = \chi_0 \frac{8{,}982 \cdot \Theta}{2T + \sqrt{\pi T \Theta}}. \tag{45}$$

Für *sehr* hohe Temperaturen verschwindet die Wurzel $\sqrt{\pi T \Theta}$ gegen $2T$, so daß man das Curiesche Gesetz

$$\chi \cdot T = \text{const.}$$

erhält. Es ist aber sehr bemerkenswert, daß die Konstante des Curieschen Gesetzes dann einen transzendenten Faktor enthält, während die gewöhnliche Ableitung des Gesetzes aus der statistischen Mechanik für diese Konstante

$$\frac{N m^2}{3k}$$

ergibt. Für nicht zu extreme Temperaturen bleibt die Wurzel aber neben $2T$ noch von Einfluß und bedingt daher systematische Abweichungen vom Curieschen Gesetze. Tab. 1 enthält in den beiden letzten Spalten die nach (43) berechneten Werte von

$$\log \frac{\chi_{II}}{\chi_0} \quad \text{und} \quad \frac{\chi_{II}}{\chi_0}.$$

Der Verlauf der ersteren Funktion mit

$$\log\left(\frac{1}{\sigma}\right)$$

ist in Fig. 1 durch die Kurve II dargestellt. Wie man durch Vergleich mit Fig. 2 sieht, hat die Kurve bereits größere Ähnlichkeit mit der Aufeinanderfolge der den Messungen entsprechenden Punkte. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß sich die Punkte durch die Kurve II nicht ausgleichen lassen.[1]) Die bei höheren Temperaturen gemessenen χ-Werte erfordern nämlich durchweg eine rasche Annäherung an das Curiesche Gesetz, was nach (45) nicht der Fall sein kann. Es ist darum auch Gleichung (42) für die Suszeptibilität zu verwerfen.

§ 6. Dritte Formel für die Suszeptibilität.

Während die früher aus der ursprünglichen Suszeptibilitätsformel (34) entfernten Fehlerquellen offenbar in den besonderen Eigenschaften des Problemes begründet waren, scheint dies hier bei den Abweichungen vom Curieschen Gesetze bei gewöhnlichen Temperaturen nicht mehr der Fall zu sein. Verfolgt man nämlich die Entstehung der Formel (45) rückwärts, so sieht man, daß die Wurzel im Nenner von (45) auf die früher (p. 388) erwähnte Sonderstellung jener Quantenzustände zurückzuführen ist, bei denen $n_2 = 0$ ist. Eine analoge Schwierigkeit kann bei der II. Planckschen Theorie niemals auftreten, da bei ihr eine solche Sonderstellung gar nicht in Betracht kommen kann. Es scheint hier, um zu einer Übereinstimmung mit der Erfahrung zu gelangen, nicht anders möglich zu sein, als nicht nur den Quantenzustand $n_1 = 0$, $n_2 = 0$, sondern überhaupt alle Quantenzustände, bei denen $n_2 = 0$ ist, zu „verbieten".[2])

---

1) Für die den Messungen am Ferrisulfat entsprechenden Punkte ließe sich eine solche Darstellung noch allenfalls angeben; doch ist das bloß darauf zurückzuführen, daß diese Messungen von den 4 Substanzen das kleinste Temperaturintervall ($T = 64{,}0$ bis $T = 289{,}8$) umfassen.

2) Damit werden also gerade jene Quantenzustände ausgeschlossen, die zur Zeit, wo die Ausdehnung der Quantentheorie auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden noch nicht erfolgt war, einzig für eine Quantentheorie des Paramagnetismus in Betracht kamen; vgl. etwa J. v. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 5. p. 285. 1916.

Entschließt man sich zu dieser neuen Korrektur, so sind die zur Formel (34) führenden Summationen etwas abzuändern. Man findet jetzt nämlich[1])

$$\sum_{n_1}'' \sum_{n_2} \frac{e^{-\sigma(n_1+|n_2|)^2}}{(n_1+|n_2|)^2} = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-\sigma n^2}$$

$$\sum_{n_1}'' \sum_{n_2} \frac{n_2^2}{(n_1+|n_2|)^2} e^{-\sigma(n_1+|n_2|)^2} = \frac{1}{3}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)(2n+1)}{n^2} e^{-\sigma n^2}$$

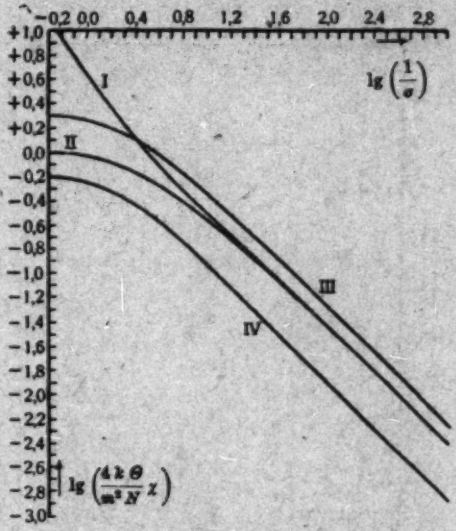


Fig. 1.

Kurve	I	berechnet nach	(38)
„	II	„	(42)
„	III	„	(46)
„	IV	„	(49)

und an Stelle von S (30) tritt jetzt in den Nenner

$$\sum_{n_1}'' \sum_{n_2} e^{-\sigma(n_1+|n_2|)^2} = 2\sum_{n=1}^{\infty} n\, e^{-\sigma n^2}.$$

Mit Hilfe dieser Formeln ergibt sich nun

---

1) Die beiden Striche zwischen den Summenzeichen sollen andeuten, daß nun alle Zustände für die $n_2 = 0$ ist„ von der Summation auszunehmen sind.

$$\chi_{III} = \chi_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{3n+1}{2n^3} e^{-\sigma n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}}. \tag{46}$$

Die Konstante χ_0 ist wieder durch (42a) gegeben. Gl. (46) gilt unabhängig davon, ob n_2 sowohl positive und negative Werte annehmen kann, oder ob man nur positive ganze Zahlen zuläßt.

Für tiefe Temperaturen kann man die Reihen in (46)

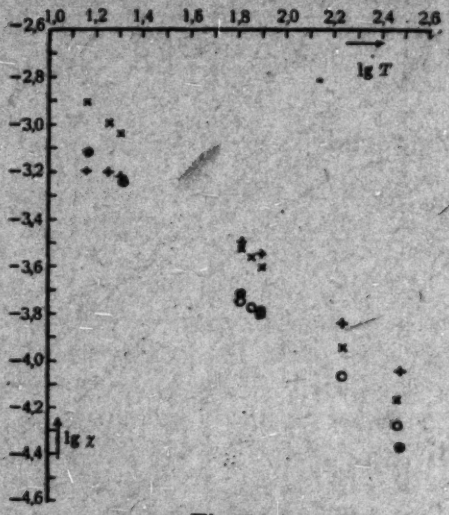


Fig. 2.

+++ Messungen an $MnSO_4$
××× „ „ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$
ooo „ „ $Fe_2(SO_4)_3$
••• „ „ $FeSO \cdot 7H_2O$

beim zweiten Gliede abbrechen; dann ergibt sich

$$\chi_{III} = 2\chi_0 \left(1 - \frac{9}{8} e^{-3\sigma}\right). \tag{47}$$

Der Nullpunktswert beträgt also hier $2\chi_0$.

Für hohe Temperaturen nähert sich die Zählersumme dem Ausdrucke

$$\frac{1}{2}\left[3\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^3}\right] = 3{,}068\ldots$$

die Nennersumme hingegen der Größe

$$\frac{1}{2\sigma} = \frac{1}{2}\,\frac{T}{\Theta}\,.$$

Infolgedessen ergibt sich als Grenzgesetz das Curiesche Gesetz, aber wieder mit einer transzendenten Konstanten:

$$\chi_{\mathrm{III}} = 1{,}534\,\frac{m^2 N}{k T}\,. \tag{48}$$

Zur Berechnung von χ_{III} für beliebige Temperaturen wurde wieder die Substitution (41) eingeführt und gesetzt

$$f_1(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3n+1}{2n^3}\,x^{n^2}$$

$$g_1(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n\,x^{n^2}\,.$$

Tabelle 2.

σ	$\log\frac{1}{\sigma}$	$f_1(x)$	$g_1(x)$	$\log\frac{\chi_{\mathrm{III}}}{\chi_0}$	$\frac{\chi_{\mathrm{III}}}{\chi_0}$	$\log\left(\frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_{\mathrm{IV}}\right)$
1,8	− 0,252	0,3309	0,1668	+0,298	1,984	− 0,208
1,5	− 0,174	0,4473	0,2281	+0,292	1,961	− 0,213
1,2	0,081	0,6060	0,3178	+0,280	1,907	− 0,227
1,0	0,000	0,7438	0,4049	+0,264	1,837	− 0,245
0,9	0,045	0,8253	0,4622	+0,252	1,786	− 0,258
0,8	0,097	0,9165	0,5330	+0,235	1,719	− 0,276
0,7	0,155	1,0201	0,6238	+0,214	1,635	− 0,301
0,6	0,223	1,1381	0,7441	+0,185	1,530	− 0,333
0,5	0,301	1,2743	0,9118	+0,145	1,398	− 0,377
0,4	0,398	1,4342	1,1629	+0,091	1,233	− 0,437
0,3	0,522	1,6266	1,5806	+0,012	1,029	− 0,525
0,2	0,699	1,8691	2,4148	− 0,111	0,774	− 0,662
0,15	0,824	2,020	3,250	− 0,207	0,621	− 0,767
0,12	0,921	2,127	4,084	− 0,283	0,521	− 0,852
0,10	1,000	2,205	4,916	− 0,348	0,449	− 0,923
0,09	1,045	2,248	5,471	− 0,386	0,411	− 0,964
0,08	1,097	2,294	6,166	− 0,429	0,372	− 1,011
0,07	1,155	2,344	7,062	− 0,479	0,332	− 1,065
0,06	1,223	2,397	8,251	− 0,537	0,291	− 1,126
0,05	1,301	2,453	9,916	− 0,607	0,247	− 1,201
0,04	1,398	2,520	12,416	− 0,693	0,203	− 1,297
0,03	1,522	2,592	16,58	− 0,806	0,1563	− 1,416
0,02	1,699	2,668	24,91	− 0,970	0,1071	− 1,587
0,01	2,000	2,792	48,5	− 1,240	0,0576	− 1,882
0,002	2,699		250	− 1,911	0,0123	− 2,575
0,001	3,000		500	− 2,212	0,0061	− 2,876
0,000	∞	3,068	∞			

Die berechneten Werte von $f_1(x)$ und $g_1(x)$ sind in Tab. 2 zusammengestellt, ebenso die daraus nach der Formel

$$\frac{\chi_{III}}{\chi_0} = \frac{f_1(x)}{g_1(x)},$$

sich ergebenden Werte von

$$\log \frac{\chi_{III}}{\chi_0} \quad \text{und} \quad \frac{\chi_{III}}{\chi_0}.$$

Die logarithmischen Werte sind in Fig. 1 durch Kurve III graphisch dargestellt.

§ 7. Vergleich mit den Messungsergebnissen und mit der II. Planckschen Theorie.

Da wir die im vorigen Paragraphen für die Suszeptibilität aufgestellte Formel (46) schon von vornherein so eingerichtet haben, daß für hohe Temperaturen das Curiesche Gesetz ohne die nach Gl. (45) auftretende Abweichung resultiert, so ist sie auch tatsächlich mit den Messungen von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis einigermaßen in Übereinstimmung zu bringen. Es wurde dazu so, wie dies bei Reiche angegeben ist, verfahren. Die folgende Tab. 3 enthält die auf diese Weise gefundenen Werte von $\log \Theta$ und $\log \chi_0$, sowie die daraus mit Hilfe der Zahlenwerte des Planckschen Buches für h, k und N berechneten Größen m und J. Zum Vergleich sind ferner die nach der II. Planckschen Theorie nach der Reicheschen Suszeptibilitätsformel ermittelten Werte von m und J (mit m_R bzw. J_R bezeichnet) in die Tabelle mitaufgenommen worden.

Tabelle 3.

	$MnSO_4$	$MnSO_4.4H_2O$	$Fe_2(SO_4)_3$	$FeSO_4.7H_2O$
$\log \Theta$	+1,180	− 0,766	+1,264	− 0,550
$\log \chi_0$	− 3,452	− 1,728	− 3,756	− 2,133
m	$2{,}15 \cdot 10^{-21}$	$1{,}67 \cdot 10^{-21}$	$1{,}67 \cdot 10^{-21}$	$1{,}34 \cdot 10^{-21}$
J	$2{,}57 \cdot 10^{-40}$	$2{,}27 \cdot 10^{-39}$	$2{,}12 \cdot 10^{-40}$	$1{,}38 \cdot 10^{-39}$
m_R	$4{,}35 \cdot 10^{-21}$	$3{,}65 \cdot 10^{-21}$	$3{,}42 \cdot 10^{-21}$	$2{,}94 \cdot 10^{-21}$
J_R	$1{,}99 \cdot 10^{-40}$	$3{,}14 \cdot 10^{-39}$	$1{,}40 \cdot 10^{-40}$	$2{,}23 \cdot 10^{-39}$

Die sich ergebende Übereinstimmung ist bei weitem nicht so gut wie nach der Reicheschen Formel

$$(49) \qquad \frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_{IV} = \frac{5}{8}\,\frac{e^{-\sigma} + \frac{4}{15}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{e^{-\sigma n^2}}{n(n^2-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n\, e^{-\sigma n^2}}\,.$$

Man sieht übrigens schon aus der graphischen Darstellung von (49), Kurve IV in Fig. 1, daß sich die beiden Kurven qualitativ voneinander unterscheiden.[1]) Kurve IV ist stärker gekrümmt als Kurve III und kann daher die Messungen am wasserfreien $MnSO_4$ (vgl. Fig. 2) besser wiedergeben, als dies nach (46) möglich ist. Speziell diese Messungen müssen den Prüfstein für eine gute Darstellung der Suszeptibilität abgeben, weil sie gerade Punkte von der stärksten Krümmung der bilogarithmischen Kurve enthalten, während die übrigen Messungen nur Punkte des weniger stark gekrümmten Astes der Kurve wiedergeben. Zur Beurteilung der Güte der Übereinstimmung wurde daher speziell dieser Fall herangezogen. In Tab. 4 sind neben den Werten von Reiche die nach (46) berechneten Werte der Suszeptibilität sowie die beobachteten Werte derselben enthalten. Während die nach der Reicheschen Formel resultierenden Abweichungen höchstens 1,9 Proz.

Tabelle 4.

Wasserfreies Mangansulfat, $MnSO_4$.

T	$\chi \cdot 10^6$ beobacht.	$\chi \cdot 10^6$ berechnet n. (46)	$100\frac{\chi_{beob.} - \chi_{III}}{\chi_{beob.}}$	$\chi \cdot 10^6$ berechnet n. (49)	$100\frac{\chi_{beob.} - \chi_{IV}}{\chi_{beob.}}$
14,4	636	657,0	− 3,3	637,9	− 0,3
17,8	627	620,4	+ 1,1	614,9	+ 1,9
20,1	603	594,7	+ 1,4	597,8	+ 0,86
64,9	314,5	305,9	+ 2,7	315,1	− 0,19
77,4	274,8	269,1	+ 2,1	277,5	− 0,98
169,6	144,2	144,2	0,0	142,7	+ 1,1
293,9	87,8	89,8	− 2,3	86,8	+ 1,1

1) Die Werte von

$$\log\left(\frac{4k\Theta}{m^2 N}\chi_{IV}\right)$$

sind zum Vergleich in der letzten Spalte der Tab. 2 angegeben, und mit ihnen ist die Kurve IV konstruiert. Sie unterscheiden sich von den in der Reicheschen Tabelle enthaltenen Zahlen um die konstante Differenz

$$\log\frac{5}{8} = -0{,}204\,.$$

betragen, weichen die nach (46) berechneten Werte bis um 3,8 Proz. von den beobachteten ab. Die aus der II. Planckschen Theorie stammende Formel von Reiche ist also der besten nach der I. Planckschen Theorie erhaltenen Darstellung unbedingt überlegen. Ein weiterer Unterschied, der auch zugunsten der II. Planckschen Theorie spricht, ergibt sich durch Vergleich der nach beiden Theorien resultierenden molekularen Trägheitsmomente. Während nach der Reicheschen Formel die Anlagerung von Kristallwasser das Trägheitsmoment um eine Größenordnung erhöht, steigt hier sein Wert auf das Hundertfache (vgl. Tab. 3). Die molekularen magnetischen Momente bleiben hingegen alle von derselben Größenordnung wie bei Reiche, nur sind sie etwa halb so groß.

In Anbetracht der der eigentlichen I. Planckschen Theorie fremden Zusatzbedingungen, die sich als notwendig herausgestellt haben, um eine einigermaßen brauchbare Formel für die Suszeptibilität zu erhalten, und der geringen Genauigkeit der letzteren gegen die durchaus konsequent abgeleitete Formel der II. Theorie, kann also von einer Gleichwertigkeit der beiden Theorien in dieser Frage keine Rede sein. Vielmehr kann man, sofern nicht entscheidende Mängel des zugrunde gelegten Modelles ins Spiel kommen, eine unverkennbare Bevorzugung der II. Planckschen Theorie vor der I. für erwiesen halten.

Berlin, Juni 1918.

(Eingegangen 13. Juli 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

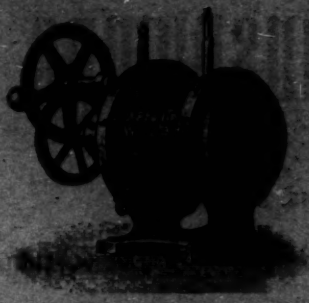
Arthur Pfeiffer, Wetzlar 9

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — System Gaede, D.R.P. angemeldet

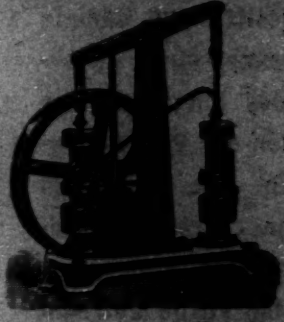


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



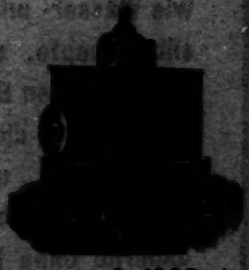
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

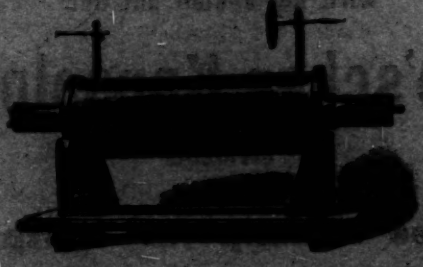
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt

Seite

1. Ernst Wagner. Spektralmessungen an Röntgenstrahlen. Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erregung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential 401

2. O. S. Fedyvold. Diamagnetismus bei schwachen Feldstärken. (Vorläufige Mitteilung.) 471

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 5.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls mehrere weitere gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf denen unter Belag bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitten wir an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren später möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskripts recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskripts nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahrzahl anzuführen.

1918. № 22.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen.*

Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential;

von Ernst Wagner.

Der sich beschleunigt erweiternde Geltungsbereich des Planckschen Wirkungsquantums h läßt eine möglichst genaue Bestimmung dieser universellen Größe wünschenswert erscheinen. Eine scharfe Prüfung an der Erfahrung erfordern insbesondere die überraschenden quantitativ formulierten Zusammenhänge der universellen Naturkonstanten e, h, e/m, R (Rydbergsche Zahl), wie sie die Bohrsche Theorie der Spektrallinien erbracht hat.

Die Größe h ist unter den eben genannten Konstanten die noch am wenigsten genau durch Versuche bestimmte, wie sich schon daraus ergibt, daß Planck in der I. Auflage seiner Wärmestrahlung (1906) für sie den Wert $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec, in der II. Auflage (1913) $6{,}42 \cdot 10^{-27}$ erg. sec angibt, während der wahre Wert wahrscheinlich in der Mitte liegt. Benutzt man zur Berechnung von h nicht, wie Planck, die zwei Wärmestrahlungskonstanten c_2 und die Gesamtstrahlung σ, für welch letztere bekanntlich noch sehr verschiedene Werte von den Beobachtern gefunden sind, sondern kombiniert den auf 1 Proz. genauen Warburg-Müllerschen[1]) Wert $c_2 = 1{,}430$ mit dem offenbar sehr genauen (auf 1 Prom. angegebenen) Millikanschen Wert[2]) für $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ el. stat., so erhält man $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. Dieser Wert ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus der Bohrschen Theorie aus den besten Werten für e, e/m, R abgeleiteten[3]) Werte $6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.

1) E. Warburg u. C. Müller, Ann. d. Phys. 48. p. 430. 1915.
2) R. Millikan, Phil. Mag. 34. p. 1. 1917.
3) Vgl. L. Flamm, Physik. Zeitschr. 18. p. 515. 1917.

Aus lichtelektrischen Versuchen konnte Millikan[1]) 1916 die lange vergeblich gesuchte Bestätigung der Einsteinschen Gleichung $\varepsilon . V = h . \nu - P$ erbringen und für h den aus Na auf $^1/_2$ Proz. genauen Wert angeben: $6{,}56 . 10^{-27}$ erg. sec. Mißlich bleibt bei diesen Versuchen das Auftreten der nicht universellen Kontaktpotentiale P, die von der Größe der Quantenpotentiale V der Strahlung und vielleicht nicht sehr genaue Körperkonstanten sind.

Einen aussichtsvollen, vorerst noch nicht weiter verfolgten Weg zu einer scharfen Messung von h bieten die Franck und Hertzschen[2]) Bestimmungen der Ionisierungspotentiale von Gasen. Voraussetzung für diese Methode ist die Berechtigung der Zuordnung dieses Potentials zu einer gewissen Spektrallinie des Gases. Ohne Einblick in den Mechanismus bleibt diese hypothetisch. Im Röntgenspektrum besteht jedenfalls keine solche Zuordnung zu einer Emissionslinie, sondern zu der Absorptionsbandkante der betreffenden Serie.

Einen neuen Weg zur Messung von h bietet die von Duane und Hunt[3]) im Gebiete des kontinuierlichen Röntgenspektrums wiedergefundene Gültigkeit der *reinen, von Körperkonstanten praktisch freien* Quantengleichung $\varepsilon . V = h . \nu$. In diesem hochfrequenten Gebiete sind die Quantenpotentiale V der Strahlung so hoch, daß die kleinen Kontaktpotentiale keine ernstliche Fehlerquelle mehr bilden können. Es erschien mir daher diese Methode einen prinzipiellen Vorteil zu haben und sich zu einer Präzisionsmessung von h zu eignen.

Der betreffende Versuch von Duane-Hunt bildet die Umkehrung des lichtelektrischen Versuches von Millikan. Es wird hier eine homogene Röntgenstrahlung mit dem Braggschen Kristallspektrometer aus dem *kontinuierlichen* Spektrum isoliert und die Intensität dieser reflektierten Strahlung als Funktion des Entladungspotentials bestimmt; das heißt in der Sprache der Wärmestrahlung: es wird eine *Isochromate* aufgenommen, wenn wir als Analogon zum Potential die Temperatur setzen. Während im Falle der Wärmestrah-

1) R. Millikan, Physik. Zeitschr. 17, p. 217. 1916.

2) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 457. 1914 und Physik. Zeitschr. 17. p. 433. 1916.

3) W. Duane u. F. L. Hunt, Physik. Rev. 6. p. 166. 1915.

lung die Isochromate mit abnehmender Temperatur sich *asymptotisch* der Temperaturachse annähert, schneidet im Röntgenspektrum die Isochromate im linearen Verlaufe bei abnehmendem Potential *scharf* die Potentialachse bei dem *Minimumpotential* V_0. Auf dieses V_0 und die Frequenz ν der Strahlung bezieht sich die Quantengleichung. Bei Änderung von ν, d. i. des Reflexionswinkels am Kristall, ergab sich eine genaue Gültigkeit der Quantengleichung $e \cdot V_0 = h \cdot \nu$ und als Mittelwert für h: $6{,}50 \cdot 10^{-27}$ erg.sec, wenn zur Berechnung der Frequenz ν aus der Gitterkonstante der benutzten Kalkspatfläche 100 der Millikansche e-Wert diente.

Dieselbe neue Eigenschaft der Röntgenstrahlung, die bei der Beobachtung der Isochromaten als Minimumpotential sich geltend macht, stellt sich in der Beobachtung der spektralen Energieverteilung bei konstantem Erregungspotential V der Kathodenstrahlen als Minimumwellenlänge bzw. *Maximalfrequenz* ν_m im Spektrum dar nach der nämlichen Gleichung $eV = h\nu_m$. Dieser zweiten Beobachtungsart entspricht die der Isothermen in der Wärmestrahlung.

Die Übereinstimmung der einzelnen h-Werte in dem untersuchten Spektralbereich betrug ca. 1 Proz. nach beiden Methoden. Die Versuchsbedingungen können als vollendet bezeichnet werden: die gasfreie, im Strome fein regulierbare Coolidgeröhre und eine Akkumulatorenbatterie bis 40000 Volt stand den Autoren zur Verfügung.

Verfasser arbeitete zur Zeit der Veröffentlichung dieser Versuche gerade mit einer ähnlichen Versuchsanordnung: es sollten die Emissionsbedingungen der K-Serie geeigneter Metalle unter Benutzung der im Physikalischen Institut vorhandenen Akkumulatorenbatterie bis 6000 Volt untersucht werden. Trotz ihrer starken Absorbierbarkeit erwies sich die durch ein Aluminiumfenster tretende Strahlung stark genug zu einer mehrstündigen Photographie der K-α-Linien nach der Reflexion an einem Sylvinkristall; mit einem empfindlichen Wilsonelektroskope konnte auch die reflektierte schwache *kontinuierliche* Strahlung in einem genügend schmalen Spektralbereiche hinreichend genau gemessen werden.

Es erschien daher aussichtsreich, den Duane-Huntschen Versuch in diesem langwelligen Spektralbereiche zu wiederholen. Dieser bot den Vorteil einer größeren erreichbaren

Genauigkeit der zwei zu messenden Größen: der Spannung V und des Reflexionswinkels φ (am benutzten Sylvin). Bekanntlich sind genaue Spannungsmessungen um so schwieriger, je höher die Spannungen sind; man durfte in dem Bereiche bis 10000 Volt, wo auch die Ausstrahlung in die Luft noch wenig merklich ist, eine genauere Messung erhoffen, als sie in dem Duane-Huntschen Bereiche bis 40000 Volt möglich war. Gleichzeitig werden bei kleineren Spannungen V_0 die Reflexionswinkel φ größer nach der Gleichung $V_0 \cdot \sin \varphi = \text{const.}$ und entsprechend genauer meßbar. Unser Winkelbereich betrug 11^0—25^0 (an KCl), der Duane-Huntsche 3^0—5^0 (Kalkspat).

Ein weiterer Vorteil ergab sich aus der geringen Durchdringungskraft der Strahlung, die viele Schutzmaßregeln bei der elektrometrischen Messung ersparte.

Im Hinblick auf diese günstigen Bedingungen entschloß sich Verfasser zu einer Nachprüfung der Gültigkeit der Quantengleichung in dem noch nicht untersuchten langwelligen Spektralbereiche, der den Quantenpotentialen zwischen 4600 und 6000 Volt entspricht. Das erschien um so erwünschter, als in der leider sehr kurz gehaltenen Duane-Huntschen Arbeit keine speziellen Mitteilungen enthalten sind, aus denen allein ein Einblick in die erreichbare und in die wirklich erreichte Präzision zu gewinnen ist. Unterhalb 4600 Volt waren genaue Messungen nicht mehr ausführbar infolge der Schwäche der Strahlung. Um so dankenswerter war der Erwerb weiterer Batterien, der die Ausdehnung der Versuche bis zu 10500 Volt erlaubte.

Im Verlaufe unserer Untersuchung erschien die schöne Experimentalarbeit von David Webster[1]), in der unter gleich vollkommenen Versuchsbedingungen wie bei Duane-Hunt neben dem Anregungspotential der K-Serienlinien des Rhodiums auch mehrere Minimumpotentiale im weißen Spektrum bei genau bekannten Frequenzen gemessen sind. Als Mittelwert erhält Webster für h: $6{,}53 \cdot 10^{-27}$ erg.sec; wir halten diesen Wert nach Art der Ausführung für den zuverlässigsten bisher gemessenen h-Wert. Leider ist auch in dieser Arbeit keine genügende und kritische Diskussion der Fehlerquellen zu finden, die die Frage nach der erreichten,

1) D. Webster, Phys. Rev. 7. p. 587. 1916.

noch weniger der erreichbaren Präzision der Methode beantwortete.

Wir müssen hier noch einer nach dem Vorgange von Rutherford, Barnes und Richardson[1]) häufiger benutzten Methode zur Bestimmung von h gedenken, die gleichzeitig mit Duane und Hunt die Existenz einer Minimumwellenlänge im Röntgenspektrum wahrscheinlich gemacht hat. Hier wird die *nicht spektral zerlegte* Gesamtstrahlung durch fortschreitende Absorption in Aluminium so weit ihrer weichen Bestandteile beraubt, bis die harte Reststrahlung einen von der Dicke des Filters unabhängigen Absorptionskoeffizienten μ im Aluminium zeigt. Hierdurch schien die Homogenität der Reststrahlung gesichert und definiert. Aus dem empirischen Gesetze $\mu = \lambda^{3?} \cdot \text{const}$ wurde auf die Minimumwellenlänge geschlossen. Indessen hat diese freilich sehr bequeme Arbeitsweise zu erheblichen Fehlern geführt, die nicht nur aus der unberechtigten Extrapolation der zuletzt geschriebenen Gleichung auf kleine Werte λ stammen. Wie bereits bemerkt[2]), verdeckte bei jenen Versuchen die starke, im Spektrum bei $\lambda = 0{,}17$ Å festbleibende K-α-Linienemission des Wolframs am kurzwelligen Ende die schwache Intensität des in Wahrheit mit wachsendem Potential sich weiter verschiebenden kurzwelligen Endes des kontinuierlichen Spektrums und täuschte eine vom Potential unabhängige Wellenlänge bei $\lambda = 0{,}17$ Å vor.

Rutherford hat später[3]) den Fehler bemerkt, ihn aber allein in der Anwendung des in dem betreffenden Spektralbereiche selektiv absorbierenden Bleies gesehen. Ohne Zweifel wird bei den wenigen Versuchen mit den höchsten Spannungen bei 125000, 145000 und 175000 Volt, wo Blei außer Aluminium zur Absorption gedient hat, auch dieser Einfluß in dem erörterten Sinne wirksam gewesen sein. Indessen zeigte sich bei den Versuchen mit 80000—115000 Volt *ohne Bleifilter* die Wellenlänge der „End"strahlung bereits sehr wenig abhängig vom Potential, d. i. gerade in dem Spannungsintervalle, wo die Linienemission des Wolframs einsetzt. Ferner aber wurden selbst weit unterhalb dieser hohen Potentiale

1) E. Rutherford, J. Barnes u. H. Richardson, Phil. Mag. 30. p. 339. 1915.

2) Physik. Zeitschr. 18. p. 46. 1917.

3) E. Rutherford, Phil. Mag. 34. p. 153. 1917.

von 40000—80000 Volt systematische und immer noch erhebliche Abweichungen vom Quantenansatz gefunden (vgl. Fig. 5, Phil. Mag. l. c. p. 353, und Tab. I, p. 352), die nach den Webster'schen und unseren Versuchen sicher nicht bestehen. Offenbar wird wegen des steilen Anstieges der Energie im Spektrum vom Werte Null bei der maximalen Frequenz ν_m nach kleineren Frequenzen hin die Absorptionsmethode immer zu kleine Grenzfrequenzen (zu große h) liefern.

Von der erwähnten Absorptionsmethode, die naturgemäß weder in die Intensitätsverteilung im Spektrum noch in eventuelle Linienemissionen einen klaren Einblick gestattet, kann daher die numerische Prüfung der Quantengleichung nicht erwartet werden.

Dagegen haben in qualitativ-orientierender Weise diese Versuche von Rutherford und auch von Dessauer[1]) im Gebiete extrem hoher Spannungen (200—300 kilo volt) jedenfalls zeigen können, daß der für Versuchsfehler kritische Wellenlängenbereich der Wolframlinienemission und der selektiven Bleiabsorption erheblich nach dem Gebiete noch kürzerer Wellenlängen hin überschritten werden kann. Im Gebiete sehr kleiner Spannungen (zwischen 2500 und 10000 Volt) hat C. D. Miller[2]) im Laboratorium Millikans mit der Absorptionsmethode die angenäherte Gültigkeit der Quantengleichung für die Minimumwellenlänge im Spektrum nachweisen können.

Die hier mitzuteilenden Versuche sind lediglich Bestimmungen von Isochromaten im Wellenlängenbereiche 1,2 bis 2,7 Å. Ebenso wie bei der Wärmestrahlung die Isothermenmethode weniger genaue Werte der Strahlungskonstanten liefert, ist auch die Bestimmung von h aus der Minimumwellenlänge im Röntgenspektrum bei konstantem Potential technisch die weniger genaue. Als Antikathoden wurden Platin und Kupfer verwendet. Als Röntgenröhre diente statt der gasfreien Coolidgeröhre die übliche gasgefüllte.

Entsprechend der Quantengleichung

$$h = e \cdot \frac{V_0}{\nu}$$

---

1) F. Dessauer, Ber. d. D. Physik. Ges. 19. p. 204. 1917.
2) C. D. Miller, Phys. Rev. 8. p. 329. 1916.

zerfällt unsere Aufgabe in die Messung von zwei Größen: der Spannungen und der Frequenzen, d. i. der Reflexionswinkel φ am Kristall (Sylvin). Die Frequenzen folgen aus φ nach der Gleichung

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = 2d \cdot \sin\varphi .$$

Die Gitterkonstante d wird unter Zugrundelegung der Braggschen Kristallstruktur aus Dichte, Molekulargewicht und Loschmidtscher Zahl (Benutzung von e) berechnet.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. R ist das Röntgenrohr; es steht möglichst nahe dem Spektrometer S. JK ist die Ionisationskammer, deren isolierte Innenelektrode zum Blättchen des Wilsonelektrometers E führt. Die äußere Hülle der JK, sowie die Ladeplatte des Elektrometers sind über einen Wasserwiderstand mit dem Spannungspol der kleinen Akkumulatorenbatterie B verbunden. Der positive Pol der Hochspannungsbatterien A ist über das Galvanometer G zu der geerdeten Antikathode geführt. Der negative Hochspannungspol ist mit der Kathode und über den Wasserwiderstand W mit dem Hochspannungsvoltmeter V verbunden.

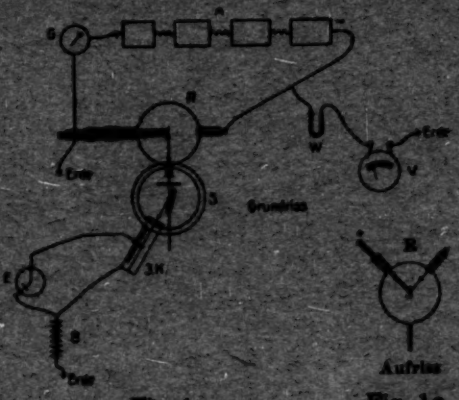


Fig. 1. Fig. 1a.

Beschreibung der Apparate.

Die *Röntgenröhre* (von Gundelach-Gehlberg) war eine Glaskugel von 20 cm Durchmesser mit drei Ansätzen, ähnlich der Siegbahnschen Röhre. Der Antikathodenansatz endete in einem weiten Schliffe, in welchen ein Glasrohr mit konischem Mittelstück paßte. Durch dieses Rohr war ein Messingrohr gesteckt, das auf dem inneren Ende die Antikathodenscheibe trug und das mit dem äußeren Ende des Glasrohres luftdicht mit Siegellack verkittet war. Die Anti-

kathodenscheibe war eine Kupferplatte mit hart aufgelötetem Platinblech. Im Inneren der Röntgenröhre war das Messingrohr größtenteils durch ein Glasrohr bedeckt. Zum Durchleiten von Kühlwasser von der Wasserleitung führten ins innere des Messingrohres dicht verlötet zwei schmale Messingrohre. Die Antikathodenebene war vertikal, d. h. der Spektrometerachse parallel, und so gestellt (durch Drehung des Glaskonus im Schliff), daß die untersuchte Strahlung diese Ebene fast streifend verließ (d. h. in der Richtung senkrecht zur Zeichenebene, Fig. 1a). Hierdurch wird eine fast lineare und sehr flächenhelle Strahlenquelle erzeugt. Die Strahlung tritt durch ein 0,02 mm dickes Aluminiumfenster ins Spektrometer.

Die Kathode bildete eine übliche solide Aluminiumkalotte. Das Rohr war dauernd mit der rotierenden Gaedequecksilberpumpe verbunden. Eine von Anfang an vorhandene *geringe* Undichtigkeit am Kathodeneinschmelzpunkt war eher von Vorteil, da es leicht war, durch langsames Pumpen von Hand den Druck konstant zu halten. Viel schwerer ist es dagegen, die bei völliger Dichtigkeit — ja schon in unserem Falle — sich unliebsam bemerkbar machende Selbstevakuation zu kompensieren.

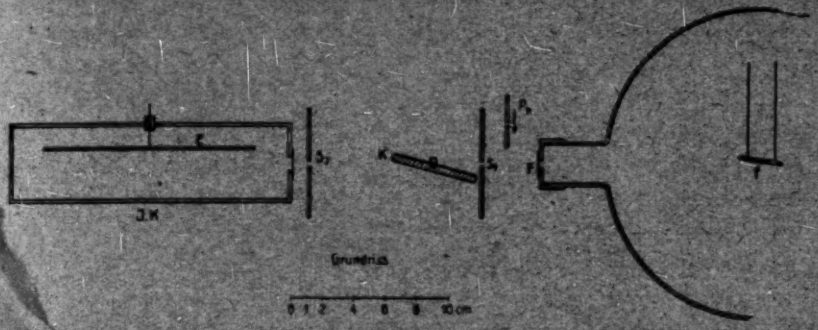
Das *Spektrometer* war ein älteres optisches Teilkreisinstrument vom Halbmesser 8 cm, in 10′ geteilt, so daß die Ablesegenauigkeit mit Nonius 1′—2′ betrug. Auf dem Fernrohrarm wurde die Ionisationskammer (vgl. Fig. 2, JK) — mittels Hartgummi von ihm isoliert — fest aufmontiert. Sie war ein Aluminiumrohr von 18 cm Länge, 5 cm Durchmesser. Die Rohrenden waren mit einer Aluminiumscheibe verschlossen, von denen die eine einen 5 mm breiten, vertikalen Schlitz zum Eintritt der Strahlen hatte. Dieser Schlitz war durch dünnste Aluminiumblattfolie dauernd verschlossen. 12 mm vor dem Schlitz stand der massive Aluminiumspalt S_2, dessen beide Backen mit Schrauben fein einstellbar waren. Der Abstand S_2 bis zur Drehachse O war 76 mm.

Der Eintrittsspalt S_1 für die Primärstrahlung war fest montiert auf dem Kollimatorstück des Spektrometers. Er war gleichfalls massiv Aluminium, beide Backen fein einstellbar. Der Abstand von S_1 bis zur Achse betrug nur 2,7 cm. Die Spaltlänge war variierbar durch ein vor dem Spalt verschiebbares Aluminiumblech mit einem keilförmigen Ausschnitt.

Um den Weg der in Luft bereits stark absorbierbaren Strahlung abzukürzen, war der Rohrstutzen mit dem Aluminiumfenster F dicht bis zum Spalt S_1 vorgeschoben.

Zum Abschneiden bzw. plötzlichen Einlassen der Strahlung diente ein dünner Bleischieber Pb, der zwischen Spalt S_1 und Aluminiumfenster mittels Schnurlauf von Hand bedient werden konnte.

Die Ionisation wurde gemessen durch Aufladung einer innerhalb des Ionisationsrohres stehenden Aluminiumelektrode E, die isoliert und elektrostatisch geschützt mit dem Blättchen



(Der Kristall K ist hier nicht in Reflexionsstellung gezeichnet.)

Fig. 2.

eines Wilsonelektrometers verbunden war, während das Ionisationsrohr selbst auf einer konstanten Spannung von 200 Volt gehalten ward, die, wie Versuche zeigten, zur Sättigung ausreichte. Die Elektrode ($13 \times 0{,}6 \times 0{,}1$ cm) wurde, wie Figur zeigt, etwas exzentrisch zur Achse des Ionisationsrohres gesetzt, damit die eintretende Strahlung sie nicht treffen konnte. Die Ableitung von der Elektrode ward auf kürzestem Wege innerhalb geknickter Aluminiumröhren bis zu einer Dose geführt, die in der Verlängerung der Spektrometerachse nach unten stand. Hier mündete die Elektrometerzuleitung; somit war eine Drehung des Ionisationsrohres ohne Verschiebung und Kapazitätsänderungen der Zuleitungen ermöglicht. Da das Elektrometer auf dem Tische stehen sollte, mußten Spektrometer und Röntgenrohr 60 cm über dem Tische aufgestellt werden. Zur Erreichung genügender Stabilität in dieser Höhe war der Tisch mit einer großen Marmorplatte belegt. Das Spektrometer stand auf einem festen, schmiedeeisernen

Dreifuß; das Röntgenrohr war mit einigen stark beschwerten Bunsenstativen sorgfältig befestigt, so daß, wie unten nachgewiesen wird, keine nennenswerten Verschiebungen der Strahlungsquelle gegen das Spektrometer eintraten.

Das *Elektrometer* war ein im Institut konstruiertes, hochempfindliches Instrument Wilsonscher Art mit der schiefgestellten Elektrode und einem schmalen Goldblättchen und mit entsprechend geringer Kapazität. Oft war es nötig, bei 200 Volt Hilfsspannung die Empfindlichkeit auf 100 Skalenteile für 1 Volt zu bringen. Das Goldblatt war sehr empfindlich auf Winddruck, so daß an stürmischen Tagen das Arbeiten unmöglich wurde, obwohl ein doppeltes, anscheinend dicht schließendes Gehäuse das Blättchen umgab. Variable Zimmertemperatur bewirkte einen recht störenden Gang des Blättchens trotz obigen Schutzes; durch Weißblechschutz war der deutliche Einfluß der Strahlung des Beobachters genügend herabgemindert.

Die *Hochspannungsbatterie* bildeten 4 Kästen zu 1000 Volt, 5 Kästen zu 650 Volt, eine neue im Institut zusammengestellte Batterie zu 1900 Volt. Zu diesen Batterien vom Bornhäuserschen Typus kamen neu hinzu zwei Kästen zu je 950 Volt von der Klingelfußschen Art. Letztere haben sich bedeutend weniger bewährt als die ersteren. Rasches Verdunsten der Säure, Überkriechen des Quecksilbers, geringe Kapazität sind ihre sehr unerfreulichen Übelstände.

Es erwies sich als notwendig, Glühlampenwiderstände (in Summe ca. 80000 Ω) zwischen die einzelnen Kästen einzuschalten (Fig. 1), da ohne solche plötzliche starke Entladungen durch das Rohr gingen, die auf eine *labile Charakteristik* der Entladung hindeuten. Die Isolation der Batterie gegen Erde mußte sorgfältig geschehen, da bei 10000 Volt bereits hörbare Spitzenentladungen in die Luft gehen. Eine *Prüfung der Isolation* in den trockenen Wintermonaten, in denen hauptsächlich gearbeitet wurde, ergab, daß bei isoliertem negativen Pol von 10000 Volt Spannung vom positivem Pol zur Erde durch ein Galvanometer ein Strom von nur $1 \cdot 10^{-9}$ Å floß.

Die *Entladung durch das Röntgenrohr* erfolgte meistens mit 2—3 Milliamp. Das Glas zeigte bereits bei 8000 Volt grüne Fluoreszenz. Das Licht war wunderbar ruhig; ebenso

stetig war die Stärke des Entladungsstromes nach anfänglichen kurzen Schwankungen. Ein Telephon im Entladungskreise zeigte kein Geräusch an.

Die Voltmeter.

Anfänglich diente uns ein Braunsches elektrostatisches Voltmeter mit dem Meßbereich bis 10000 Volt. Die Skalenteile entsprachen 500 Volt und ließen wegen ihrer Größe keine sichere Schätzung auf Zehntel zu. Daher wurde mit den von Hartmann & Braun hergestellten elektrostatischen Voltmetern ein Versuch gemacht. Sie sind bequeme, gut gedämpfte Zeigerinstrumente mit scharfem Zeiger und individueller Teilung, die in bestimmten Spannungsintervallen sehr empfindliche Ablesungen zuläßt. Wir benutzten folgende drei Instrumente:

	Meßbereich	Wert eines Skalenteiles	Empfindlicher Bereich	Maximale Größe eines Skalenteiles
Voltmeter I	1500— 3000 Volt	50 Volt	2000—2500 Volt	4,5 mm
„ II	3000— 7000 „	100 „	4000—5000 „	3 „
„ III	6000—12000 „	200 „	8000—9000 „	4 „

Bei der Prüfung mit der konstanten Spannung unserer Batterie erwiesen sich die Instrumente zunächst leider als gänzlich ungeeignet für genaue Messungen. Eine Berührung der isolierenden Grundplatte mit der Hand änderte die Zeigereinstellung von Voltmeter III um 100—200 Volt, obwohl seine Hochspannungsklemme dauernd an dem Batteriepol lag, während die andere Klemme ebenso wie der andere Batteriepol geerdet waren. Reproduzierbare Werte waren nicht zu erhalten. Bei dauernder Spannungsschaltung änderten sich die Angaben allmählich um einige Skalenteile. Nach Aussage der Fabrik sind die Instrumente mehr für technische Zwecke gedacht, insbesondere für Wechselspannung.

Die Instrumente zeigten folgende Konstruktion: Senkrecht zu der aus *isolierendem* Stoff hergestellten Grundplatte ist die metallene Spannungsplatte fest montiert. Beide Platten stehen beim Gebrauche senkrecht. Parallel zur Spannungsplatte, in geringem Abstande, hängt die bewegliche geerdete

Platte als Pendel. Dessen Bewegung zur Ladeplatte wird durch einen sinnreichen Mechanismus unter Einschaltung elastischer Kräfte in vergrößertem Maßstabe auf den Zeiger übertragen. Infolge der schlecht isolierenden Substanz der Grundplatte kriecht die hochgespannte Elektrizität über die Platte hin und wirkt so ihrerseits fälschend auf das bewegliche System. Dieser fehlerhaften Konstruktion war leicht abzuhelfen, indem man die isolierende Grundplatte durch eine kräftige metallene ersetzte, die das bewegliche System trug und mit einer metallenen Gesamthülle des Instrumentes geerdet wurde, während die Spannungsplatte durch einen möglichst dünnen Ebonitzylinder von der Grundplatte

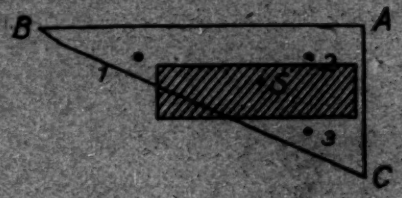


Fig. 2a.

isoliert wurde. Dieser Zylinder war durch ein Loch der Grundplatte geführt; ein Draht durch die Zylinderachse vermittelte die Zuleitung. Ein schmaler Schlitz in der Hülle erlaubte die Zeigerablesung.

Die Zeigereinstellung erwies sich als sehr empfindlich auf Drehung der Instrumente in der Ebene der Pendelbewegung der beweglichen Platte, aber auch auf Drehung in der Ebene senkrecht dazu war die Empfindlichkeit bedeutend. Um eine Justierung des Instrumentes in den beiden Ebenen gesondert vornehmen zu können, war es auf ein horizontales Brett ABC montiert, das drei Stellschrauben trug: 1, 2, 3 (vgl. Fig. 2a). Diese bilden ein rechtwinkliges Dreieck mit dem rechten Winkel bei 2. Der Schwerpunkt des Instrumentes (schraffiert) liegt über dem Schwerpunkt S des Dreiecks. Die Schwingungsebene des Pendels und des Zeigers läuft in der Richtung 1 2. Mit 1 wird der Zeiger auf den Strich Null der Skala gestellt bei geerdeter Spannungsplatte.

Es ist nun ein Mangel, daß die Zeigerbewegung bei Null gegen eine Änderung der Schraube 1 weniger empfindlich ist als bei den Zeigerstellungen unter Spannung im empfind-

lichen Bereiche der Skala (infolge des Übertragungsmechanismus).

Infolgedessen erhält man bei mehrmaliger Nullpunktsjustierung, die ohne merklichen Fehler geschieht, merkliche Änderungen in der Angabe bei den zu messenden Spannungswerten. Diese betragen im höchsten Falle bei Voltmeter III 20 Volt. Dieser Mangel gibt zu Fehlern Anlaß, solange die Instrumente nicht völlig exakt in der Lage bleiben, in der sie geeicht sind, was in längeren Zeiträumen nicht sicher zu stellen war. Ein Kriterium für genaue Lage wäre etwa eine am Instrument feste Wasserwage, deren Index anstatt des Nullpunktes zu verwenden wäre; diese sowie Spiegelablesung des beweglichen Systems konnte leider vorerst nicht angebracht werden.

Die zweite, weniger empfindliche Justierung des Instrumentes betrifft seine Einstellung senkrecht zur Ebene der Pendelschwingung, die mit der Schraube 3 bewirkt wird. Am richtigsten wäre es, die Drehachse des Pendelkörpers horizontal zu stellen. Wir haben statt dessen mit Hilfe eines Senkels die Grundplatte vertikal gestellt. Ersichtlich geschehen mit der gezeichneten Dreiecksstellung der Schrauben die zwei Justierungen unabhängig voneinander. Da Schraube 2 nicht geändert wird, kann statt dieser Schraube eine einfache Spitze dienen.

Die Aufstellung der Voltmeter geschah während der Versuche und Eichungen auf einer Marmorplatte.

Die *Prüfung der Voltmeter* mit der konstanten und leicht variierbaren Spannung der Batterie ergab:

1. Völlige Freiheit von den Störungen vor der Umkonstruktion, insbesondere auf $^1/_{10}$ Skalenteil genaue Reproduzierbarkeit der Angabe nach wiederholter raschen Erdung und Einschaltung der gleichen Spannung.

2. Bei zyklischer Spannungsänderung keine hysteresisähnliche Erscheinung bei Voltmeter III, die $^1/_{10}$ Skalenteil überschritte. Dieser Betrag schien aber vorhanden.

3. Nach mehrstündiger Verbindung mit der konstanten Spannung keine merkliche Änderung der Angabe im empfindlichen Skalenintervall.

4. Der Zeiger von Voltmeter III bzw. I reagierte auf Spannungsänderung von 10 Volt bzw. 1 Volt noch eben merklich.

5. Im Laufe längerer Zeit zeigten Voltmeter I und III eine geringe, aber merkliche im gleichen Sinne liegende Änderung ihrer Angaben. Voltmeter II erlitt beträchtlichere Änderungen (wohl infolge des Übertragungsmechanismus des Zeigers), so daß es zu sehr präzisen Messungen untauglich war.

Die *Eichung der Voltmeter* geschah unter Voraussetzung der Gültigkeit des Satzes, daß sich elektrostatisch gemessene Teilspannungen von Batterien in Reihenschaltung in praxi addieren. Die Ausgangsspannung bildete eine Batterie von 51 Westonnormalelementen. Mit dieser wurden nach dem Kompensationsverfahren 4 Hilfsakkumulatorenbatterien zu 52 Volt verglichen. Ihre Summe in Serie = ca. 200 Volt diente hierauf zur Eichung von weiteren Batterien zu 200 Volt, 5 bzw. 3 der letzteren in Serie ergaben nunmehr die Spannung von 1000 bzw. 600 Volt der einzelnen selbständigen Batteriekästen. Kästen angenähert gleicher Spannung werden schließlich mit einander verglichen. Durch Benutzung genügend großer Widerstände, einiger Hilfsakkumulatoren zu 2 Volt und eines empfindlichen Galvanometers bleiben die bei der Abgleichung der Spannung entstehenden Ströme so klein, daß keine Spannungsänderung der Batterien eintrat.

Durch mehrfache Art der Zusammensetzung der Teilspannungen zu der Eichspannung gewinnt man Kontrollen der Sicherheit der Methode. Größere Genauigkeit der Eichwerte erreicht man, wenn man durch feinere Schaltung *die* Batteriespannung herstellt, die den Zeiger genau auf einen Strich oder auf die Mitte zwischen zwei Strichen der Skala bringt. Eine[1]) der Bornhäuserschen Batterien von 650 Volt, die sich durch besonders zuverlässigen Schaltmechanismus auszeichnete, wurde als die einzige zu der Variation kleiner Spannungswerte benutzt. Sämtliche anderen Batterien wurden nur entweder in Serien- oder in Parallelschaltung verwendet, was mit *einem* Handgriff bewirkt wird.

Die beschriebene Methode der Spannungseichung arbeitet nicht so rasch, als es wünschenswert ist zur Kontrolle der Konstanz der Batteriespannungen selbst. Deshalb wurde später folgendermaßen verfahren.

---

1) Für ihre freundliche Überlassung aus dem Nachbarinstitut bin ich Hrn. Prof. Sommerfeld zu Dank verpflichtet.

10 Gruppen von je 50 Zellen einer besonders zuverlässigen Batterie, d. i., abgesehen von ihrem tadellosen äußeren Zustande, eine solche, deren einzelne Gruppen eine Woche nach der Ladung angenähert gleiche Spannung zeigen (105 ± 0,5 Volt) werden längere Zeit parallelgeschaltet. Der hierdurch bewirkte Spannungsausgleich hält auf Stunden vor, sodaß die Unterschiede der Gruppen < 0,1 Volt bleiben. Die Spannung in Parallelschaltung von ca. 105 Volt wird mit einem empfindlichen Hartmann & Braunschen galvanischen Voltmeter auf $^1/_{10}$ Volt gemessen. Der große innere Widerstand dieses Voltmeters = 12500 Ω und die Parallelschaltung bewirken, daß durch eine Zelle ein Strom von nur 0,8 Milliamp. fließt, der die Spannung nicht merklich beeinflußt. Dies wurde noch besonders konstatiert mit einem elektrostatischen Multizellularvoltmeter, das $^1/_{10}$ Volt ablesen ließ.

Nun wird durch Serienschaltung der 10 Gruppen Voltmeter I in seinem empfindlichen Intervall von 1800—2300 Volt geeicht (vgl. Fig. 4). Man erreicht hierbei eine Genauigkeit von 5 Volt.

Schließlich wird die Gesamtspannung aller Batterien in Teilspannungen von ca. 2000 Volt zerlegt und diese mit Voltmeter I *rasch* nacheinander bestimmt, indem alle Abzweigleitungen an einem Schalttisch zusammenlaufen. Die zyklische Messung der Teilspannungen beanspruchte nicht mehr als zwei Minuten. Zwischenwerte zwischen den Stufen von 2000 Volt ergab die Verwendung einer Batterie, deren einzelne Spannungswerte eigens mit dem Voltmeter I bzw. dem galvanischen Voltmeter von Hartmann & Braun bestimmt waren.

Die Angabe des zugrundeliegenden galvanischen Voltmeters in dem benutzten Skalenteil wurde mit Normalelementen folgendermaßen kontrolliert. Zwei Akkumulatorenbatterien *a* und *b* von je 52 Volt waren in Serie geschaltet und blieben durch das Voltmeter geschlossen. Nach einiger Zeit wurde ihre Klemmspannung, die gegen die offene Spannung um ca. 0,3 Volt durch den Voltmeterstrom absank, konstant. Nunmehr werden die Klemmspannungen von *a* und *b* rasch nacheinander mit Hilfe von ca. 51 Normalelementen in Serie und einer variablen kleinen Hilfsspannung (mit Normalspannung geeichter Akkumulatoren) durch Kompensation gemessen.

Bei zwei Versuchen mit den Temperaturen 15° C und 20° C wurde als Korrektion der Angaben erhalten: −0,35 bzw. −0,48 Volt. Das Voltmeter wurde natürlich in der Lage bei der Eichung verwendet.

Daß die hier geübte *Addition der Teilspannungen* zulässig ist, wurde folgendermaßen festgestellt. Die Spannung einer Batterie von ca. 2000 Volt wurde an das Voltmeter I gelegt, wobei natürlich die Zeigerstellung ungeändert blieb, ob der positive oder negative Pol mit der Spannungsklemme des Voltmeters verbunden war. Wurde darauf ein Pol dieser 2000-Volt-Batterie durch Serienverbindung mit den übrigen Batterien auf 8000 Volt gegen Erde geladen, so blieb die Zeigerstellung vollkommen genau erhalten. — Auch ein merkbarer Einfluß des geerdeten Beobachters auf den (Glas-) Zeiger, der mit dem auf 8000 Volt geladenen beweglichen System verbunden ist, war bei Annäherung der Hand nicht vorhanden.

Es schien nicht überflüssig, weiter festzustellen, ob die geschilderte Art der *Eichung* zu denselben Resultaten führt, *während die Batterien einen konstanten Strom* (durch das Röntgenrohr) *liefern*. Es war möglich, daß unter den vielen tausenden von Kontakten einige mangelhafte unter Strom durch Funken- bzw. Bogenübergang verbessert, jedenfalls verändert würden. Bei dem Versuche unter Strom sanken natürlich, den inneren und den hinzugeschalteten äußeren Glühlampenwiderständen sowie der Stromstärke entsprechend, die Klemmspannungen gegenüber dem stromlosen Zustande. Ihre Summe dagegen ergab *für die gleiche Zeigerstellung* am Voltmeter III *genau den gleichen* Wert wie bei der Eichung ohne Strom. Dieser günstige Befund ergab sich bei verschiedener, jedesmal auf ca. einige Promille konstant gehaltener Stromstärke; vgl. die Eichpunkte auf der Kurve 3, Voltmeter III, denen die benutzte Stromstärke in M.A. beigeschrieben ist.

Die Resultate der Eichung geben die Diagramme Figg. 3 und 4.

Die mit der Zeit fortschreitende Änderung der Angaben der Voltmeter ist nach den Ergebnissen als sichergestellt anzusehen. Bei Voltmeter I ist die Änderung deutlich gleichmäßig fortschreitend, bei Voltmeter III scheint sie in den höheren Werten verzögert fortzuschreiten; doch unterscheidet sich der zeitliche Gang von einem gleichförmigen kaum mehr

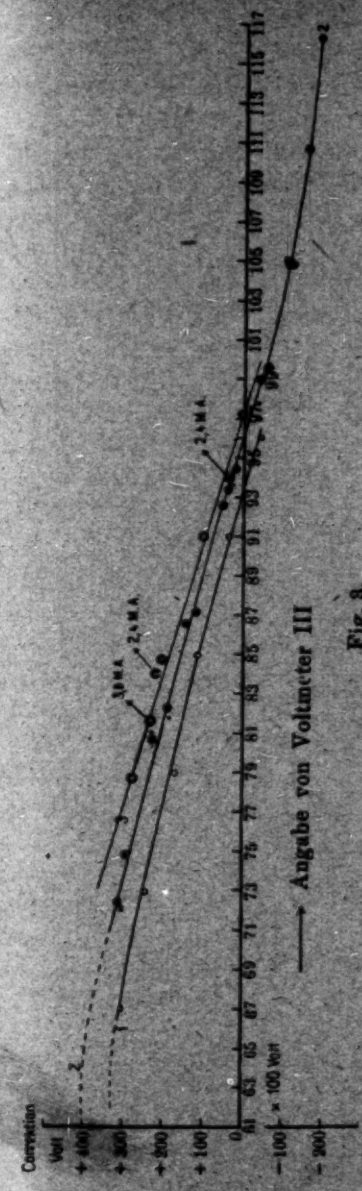


Fig. 3.

Kurve 1 Eichung vom 26. I. 1917 ○
„ 2 „ „ 13. VI. 1917 ● und 19. VIII. 1917 ⊗
„ 3 „ „ 30. I. 1918 ⊛

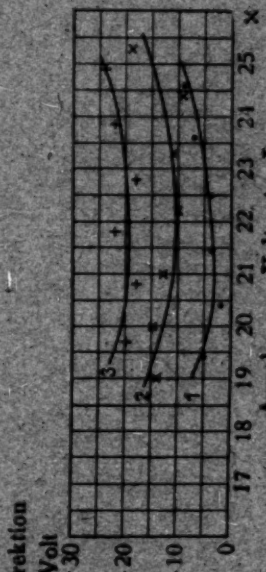


Fig. 4.

als im Fehlerbereiche der Messungen liegt. Der relative Fehler beträgt bei Voltmeter III bzw. I ± 20 Volt bzw. ± 3 Volt.

Der absolute Fehler ist höher; ich schätze ihn auf ± 30 Volt bei Voltmeter III und ± 5 Volt bei Voltmeter I.

Messung des Reflexionswinkels φ.

Folgende 3 Operationen in der angegebenen Folge führen zur Messung von φ.

1. Der einfallende Primärstrahl wird durch den verschiebbaren Eintrittsspalt S_1 (vgl. Fig. 2) als schmales Bündel so gerichtet, daß er genau durch die Drehachse O des Spektrometers geht.

2. Der Spalt S_2 der Ionisationskammer wird durch Drehung der Kammer am Teilkreise in die „Fluchtstellung" gebracht, d. i. diejenige Stellung, bei der das justierte Primärbündel mit maximaler Intensität vom Spalt S_2 aufgenommen wird. Fig. 2 zeigt diese Fluchtstellung.

3. Ist der Reflexionswinkel φ erwünscht, so wird der Spalt S_2 aus der Flucht um 2φ gedreht; hierauf wird I der Kristall K mit der reflektierenden Fläche in die Achse gebracht und II so weit gedreht, bis in den Spalt S_2 die maximale *reflektierte* Intensität eintritt: „Reflexionsstellung von Kristall bzw. Ionisationskammer".

Kommt es nicht darauf an, mit einem *genau* vorher bestimmten Winkel φ zu arbeiten, so wird der Kristall ungefähr in die gewünschte Stellung gedreht, fixiert und mit S_2 das sich ergebende Reflexionsmaximum abgesucht, aus dem wieder 2φ folgt. Eine solche Durchquerung des festen Reflexionsbündels beansprucht den doppelten Winkel, verglichen mit der erst geschilderten Kristalldrehung, bei der das reflektierte Bündel über den festen Spalt S_2 hinwegstreicht, ist also doppelt so empfindlich und wurde zuletzt hier allein angewandt.

Ausführung der Justierung I.

Vor der Justierung des Strahlenganges wurden die Spalte S_1 und S_2 sowie die Antikathodenebene nach Augenmaß parallel der Drehachse gestellt, ferner die Spaltmitten und der Fokus f in eine Ebene senkrecht zur Achse gebracht.

Um S_1 exakt in die Linie fO zu bringen, wurde die Achse materiell durch eine feine Stahlnadel kenntlich gemacht. Sie war als axiale Verlängerung auf eine Messinghülse aufgelötet, die stramm auf den stählernen Achsenzapfen paßte. Bei der Drehung des letzteren ergab sich eine Exzentrizität der Nadel von ca. 0,4 mm. Die Verbindungslinie Fokus—Nadel wird im Falle der Exzentrizität dann durch die Achse gehen, wenn

die Nadel auf ihrem Exzentrizitätskreise genügend genau auf die maximale bzw. minimale Entfernung vom Fokus eingestellt wird. Dies gelingt mit Schärfe durch Beobachtung des Nadelschattens auf einem Papier bei Beleuchtung in der Richtung senkrecht zu fO durch einen fernen Nernststift. Man läßt den Nadelschatten sich gegen einen scharfen auf dem Papier ihm parallel gezogenen schwarzen Strich bewegen, so daß ein sehr kleiner (ca. 0,1 mm) heller Zwischenraum zwischen Schatten und Strich übrig bleibt. Mit Lupe ist auf diese Weise der Umkehrpunkt der Nadel auf ca. 0,05 mm genau zu ermitteln. Im Mittel erreichte man für den Umkehrpunkt eine Übereinstimmung auf $\pm 10^0$ bei der Drehung am Teilkreis. Innerhalb dieser Einstellungsgrenzen der Nadel bleibt die Achsenabweichung der Verbindungslinie Fokus—Nadel $\leqq 0{,}05$ mm nach einfacher Rechnung.

Der Einfluß einer solchen kleinen Achsenabweichung des zentralen Primärstrahles auf die Bestimmung von φ ergibt sich aus Fig. 5. Sei FO der durch die Achse O gehende, $FC'A$ der um a neben der Achse vorbeigehende Strahl. KCO ist die reflektierende Fläche, φ der Reflexionswinkel, CB der reflektierte Strahl. $OA = OB = R$ ist der Abstand von der Achse zum Spalt S_2. Man sieht, daß statt des gesuchten Winkels 2φ bei der S_2-Drehung der Winkel $BOA = 2\alpha$ gemessen wird, wobei gilt: $\alpha = \varphi + \varepsilon$ und $\varepsilon = \frac{a}{R}$. Nehmen wir $a = 0{,}05$ mm, so wird mit $OA = R = 75$ mm $\varepsilon = 2\,{}^1\!/_2{}'$; das gibt einen Fehler für φ (als 10^0 angenommen) von ca. $^1\!/_2$ Proz.

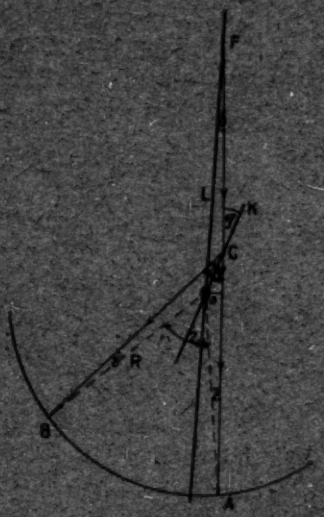


Fig. 5.

Die Einstellung von S_1 in die Richtung Fokus–Nadel (Achse) geschieht durch Beobachtung des Nadelschattens im Röntgenlichte auf einem Fluoreszenzschirme. Zur Vergrößerung der Schattenbilder wurde der Schirm schräg gegen die Strahlen gestellt und mit der Lupe beobachtet. Beide Spalt-

hälften werden mit ihren Schrauben so eingestellt, daß ein schwacher Lichtsaum zu beiden Seiten des Nadelschattens übrigbleibt. Mit der einen Spaltbackenverschiebung wird auf Gleichheit der Helligkeit (nicht der Breite!) der Säume eingestellt. Je schmaler die Säume, desto empfindlicher diese Einstellung; doch setzt die Abnahme der Helligkeit eine Grenze. Verdunkelung der gesamten Röntgenröhre war daher geboten.

Die Übereinstimmung der Einstellungen ist überraschend gut; sie betrug 0,03 mm. Die Spaltmitte ist doppelt so genau definiert.

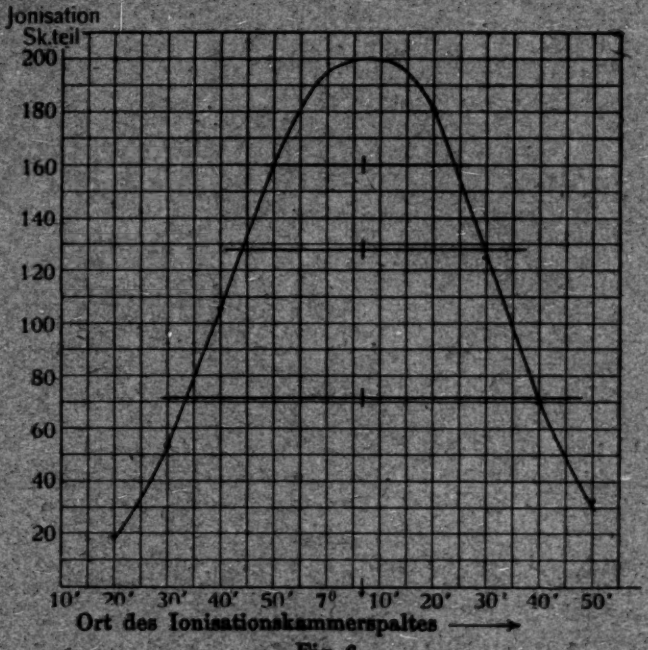


Fig. 6.

Mit dieser empfindlichen Anordnung wurde die Unabhängigkeit der Lage des Fokus auf der Antikathode von den Entladungsbedingungen geprüft; sie erwies sich als eine vollkommene.

Ausführung 2.

Die „Fluchtstellung" von S_2 wurde auf zwei Wegen gefunden; mittels der Ionisierungskurve und auf optische Weise.

Im ersteren Falle wird S_2 durch das nach Ausführung 1) justierte Primärbündel nach Wegnahme der Nadel in Schritten

von 10′ hindurchgedreht und die entsprechenden Ionisationen gemessen unter Konstanz von Entladungspotential und -strom. Meistens mußte die starke Intensität der Primärstrahlung durch Aluminiumfilter genügend geschwächt werden. Figg. 6 und 7 zeigen einige so erhaltene typische Ionisationskurven. Ihr Verlauf war vollkommen symmetrisch: Legt man bei verschiedenen Ordinatenwerten horizontale Querschnitte durch

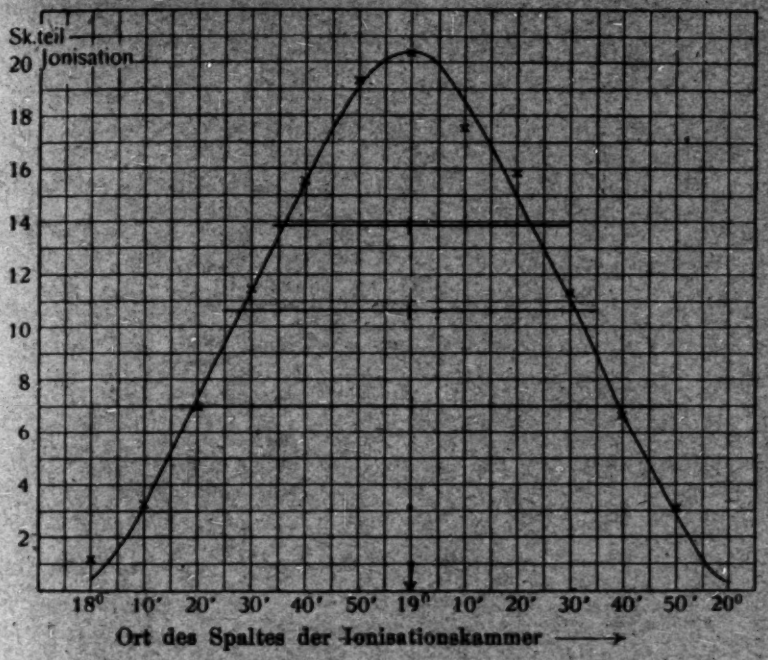


Fig. 7.

die Kurven, so liegen die Mitten des von der Kurve begrenzten Teiles in dem Spielraume von nur 1—2 Bogenminuten. Somit ist der Ort der Flucht auf 1—2 Minuten genau meßbar.

Es wurde geprüft, wie die Form der Ionisationskurve („Fluchtkurve"), d. i. die Intensitätsverteilung im Primärbündel, vom Strahlengange, d. h. von den Spaltweiten s_1 und s_2 und der Fokusgröße f, abhängt.

Nimmt man vorerst $f = 0$ an, so folgt für die größte Breite B der Fluchtkurve mit $s_1 = 0{,}88$ mm, $s_2 = 1{,}34$ mm.

$B = 114'$, während beobachtet wird $B =$ ca. $130'$.

Andere Fluchtkurven ergaben ähnliche Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Breiten. Bei hohem Gasdrucke waren die Unterschiede größer. Ohne Zweifel sind diese begründet in der Größe der kreisförmigen Fokus. Man berechnet aus der Fokusgröße und der Stellung der Antikathodenebene gegen den untersuchten Strahl, daß der Fokus vom Spalt S_1 aus erscheint wie eine am Orte des Fokus befindliche Ellipse, von ca. 0,5 mm Breite der kleinen Achse, bei ca. 8 mm Höhe der großen Achse. Diese Maße sind in guter Übereinstimmung mit den erwähnten Unterschieden in B.

Wählt man eine der Spaltweiten relativ sehr verschieden von der anderen, so erhält man, wie zu erwarten ist, Fluchtkurven mit flachem Maximum, das schließlich in ein horizontales Stück ausartet. Trotzdem konnte auch bei solchen die Symmetrielinie mit der alten Genauigkeit erhalten werden.

Die große Winkelausdehnung B von ca. 2° in der Fluchtkurve ist natürlich nicht als *das Maß der Divergenz $\Delta\varphi$ im eintretenden Primärbündel* anzusehen. B wird selbst im Falle $\Delta\varphi = 0$, entsprechend der Weite s_2 des Spaltes S_2, groß bleiben. Ist f die kleine Achse der Fokusellipse, D der Abstand vom Fokus bis S_1, s_1 die Spaltweite von S_1, so wird

$$\Delta\varphi = \frac{s_1 + f}{D} = 25',$$

wenn $s_1 = 1$ mm, $f = \frac{1}{2}$ mm, $D = 180$ mm gesetzt wird. Mit einer Divergenz von solcher Größenordnung wurde in unseren Versuchen durchschnittlich gearbeitet.

Schneller und nur wenig ungenauer als die Ionisierungskurve führte die *optische Methode* zur Ermittelung der Fluchtstellung von S_2; sie wurde jedoch selten angewendet.

Ehe die nach Ausführung 1) justierte Nadel entfernt wird, leitet man mit einem kleinen Spiegel vor S_1 das schmale Lichtbündel eines Nernststiftes durch S_1 und die Nadel (Achse). Nach Entfernung der Nadel stellt man die Spaltränder von S_2 symmetrisch zum Lichtbündel, was genau erkannt wird, wenn man den Lichtstrahl auf einem Papier auffängt, das in halber Spalthöhe quer vor dem Spalt liegt. Selbst nach neuen Nadeljustierungen auf Grund von 1) war eine Übereinstimmung der S_2-Lagen von 4′ vorhanden.

Ein Übelstand des Spektrometers war es, daß nur ein Teilkreis vorhanden war, so daß bei der Drehung des Kristalls und der Ionisationskammer nur relative Drehungen beider abzulesen waren, wodurch die Bestimmung der Winkelstellungen gegen den Primärstrahl umständlich wurde und sehr erhöhte Aufmerksamkeit beanspruchte. Zur Sicherung war eine Einrichtung getroffen zur Messung der Fluchtstellung der Ionisierungskammer mit Spiegel, Skala und Lichtzeiger. Die Konstanz der Fluchtstellung und damit die Stabilität der ganzen Anordnung wird durch folgende Ablesungen des Lichtzeigers beleuchtet:

10. I.	42,4 cm Skala		
31. I.	41,8 „	„	1,6 cm der Skala entsprechen 10′ Drehung der Ionisationskammer
15. II.	42,8 „	„	
28. II.	42,8 „	„	
10. III.	42,8 „	„	
4. IV.	42,8 „	„	

Ausführung 3.

I. Die *Kristalljustierung*. — Benutzt wurde der in diesen Annalen (**49**. p. 625. 1916) beschriebene trübe Sylvinkristall wegen seiner großen und vorzüglichen Spaltfläche. Seine Höhe in der Richtung der Achse betrug 2,5 cm, seine Länge 3,5 cm, seine Dicke 0,2 cm. Die Spaltfläche wurde auf die in diesen Annalen (l. c. p. 631) beschriebene optische Weise in die Drehachse gebracht (Lykopodiumbestäubung der Fläche). Nach den dortigen Erfahrungen bleibt hierbei die Abweichung von der Drehachse $< 0{,}1$ mm und wird ca. 0,05 mm. Da wir es in dieser Untersuchung mit weicheren Strahlen zu tun haben, so wird um so eher die äußere, optisch eingestellte Spaltfläche mit der die X-Strahlen reflektierenden Schicht zusammenfallen. Den Einfluß einer Achsenabweichung auf die φ-Messung zeigt Fig. 8. XAC ist der Reflexionsweg der Strahlung am Kristall KA, $\sphericalangle XAK = \varphi$. O ist die Drehachse, $CO = BO = R = 75$ mm ist der Abstand des Spaltes S_2 von der Achse.

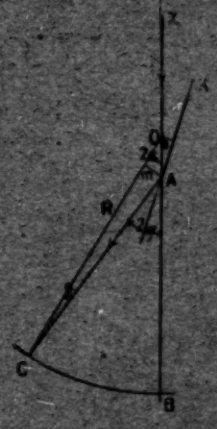


Fig. 8.

a ist die Achsenabweichung. 2φ wird gesucht, $2a = \sphericalangle COA$ wird gemessen; es gilt: $2\varphi = 2a + \delta$.

Ferner:

$$\frac{m}{R} = \sin\delta,$$

worin $m = OA \cdot \sin 2a$ und

$$OA = \frac{a}{\sin\varphi}.$$

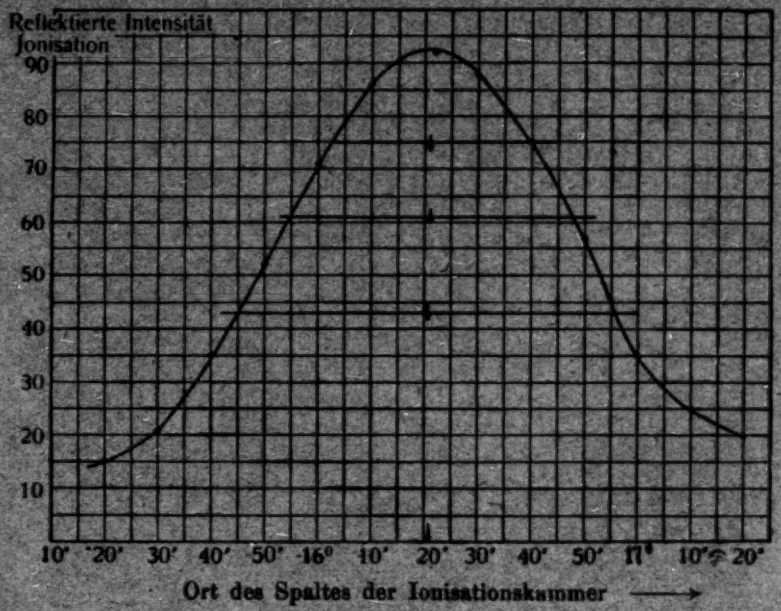


Fig. 9.

Also wird:

$$\sin\delta = \frac{2a\cos\varphi}{R}$$

mit erlaubten Approximationen.

Wird $a = 0{,}05$ mm angenommen, so folgt mit $R = 75$ mm für $\delta = 6'$ (fast unabhängig von φ in dem untersuchten Bereiche von φ). Der Fehler in der Bestimmung von φ wird hiernach höchstens

$$\frac{\delta}{2} = 3'.$$

II. *Beobachtung der reflektierten Intensität.* In den Figg. 9 und 10 sind einige Kurven der *Intensitätsverteilung im Re-*

flexionsbündel mitgeteilt, wie sie nach dem auf p. 418 (Absatz 3) geschilderten Verfahren gewonnen wurden. Im Versuche Fig. 10 wurde der Kristall schrittweise gedreht, während der Spalt S_2 feststand. Bei Versuch Fig. 9 blieben umgekehrt Kristall und Reflexionsbündel fest im Raume und die Ionisationskammer wurde gedreht. Der Intensitätsverlauf im reflektierten Bündel zeigte sich, wie beim primären, vollkommen symmetrisch, auch auf der Kurve Fig. 10, wo das

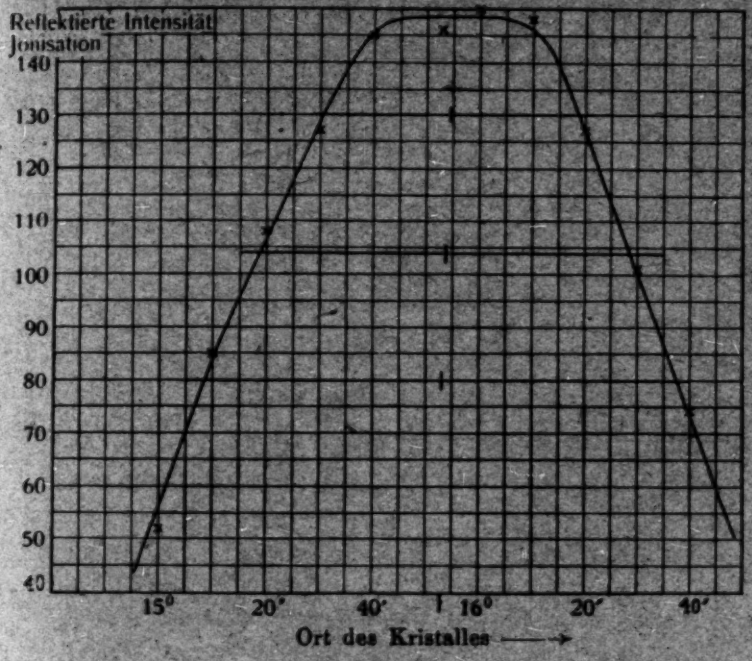


Fig. 10.

Maximum horizontal verläuft infolge eines relativ zu S_1 sehr weiten Spaltes S_2 ($s_1 = 1{,}02$ mm, $s_2 = 2{,}4$ mm). Die Symmetrielinie, die den Ort des Reflexionsmaximums liefert, ist gleichwohl auf 1—2 Minuten scharf definiert. Die reflektierte Intensität auf Figg. 9 u. 10 ist als Blättchenbewegung in Zehntel Skalenteilen pro min. erhalten unter Konstanz von Entladungspotential und Strom.

Eine bemerkenswerte Voraussetzung für die Richtigkeit unserer, p. 418 Absatz 3, erörterten Art der Messung von φ

ist, daß das Maximum im reflektierten Bündel seinem Zentralstrahl zukommt, der vom Fokus genau nach der Achse gerichtet ist. Diese Voraussetzung ist erfüllt, solange die Intensitätsverteilung in dem kleinen Spektralbereich $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\varphi$ merklich konstant ist, der in der betreffenden Reflexionsstellung zur Geltung kommt. Ist aber das Versuchspotential, bei dem das Reflexionsmaximum gesucht wird, nur wenig größer als das Minimumpotential V_0, so liegt der schroffe Intensitätsanstieg im Spektrum gerade in dem untersuchten Reflexionsbereiche $\Delta\varphi$. Das Maximum im reflektierten Bündel

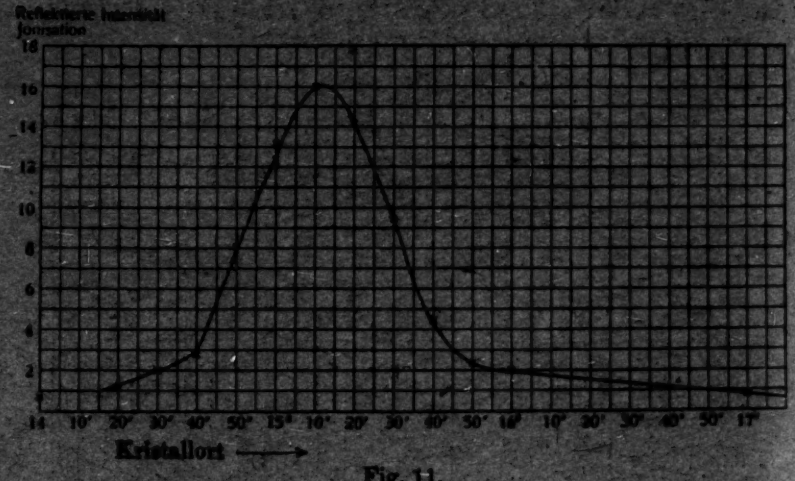


Fig. 11.

ist dann gegenüber seinem geometrischen Zentralstrahl nach größeren φ- bzw. λ-Werten verschoben. Zur Vermeidung dieses Fehlers muß das Versuchspotential genügend über dem Minimumpotential liegen. Will man ein Minimumpotential in der Nähe der höchsten verfügbaren Spannung untersuchen, so findet man die einwandfreie Reflexionsstellung, indem man auf eine bei größerem Winkel φ bestimmte Stellung mittels des Reflexionsgesetzes zurückgeht.

Die *Kristallfehler* machten sich in unseren Versuchen durch folgende Erscheinungen bemerkbar.

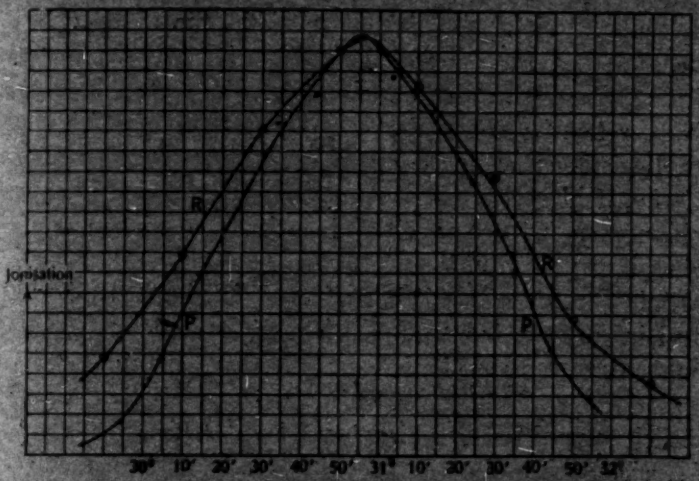
1. Bei genügend engem Spalt S_2 zeigte sich eine merklich unsymmetrische Intensitätsverteilung im reflektierten Bündel.

2. Verfolgt man (vgl. Fig. 11) die Reflexionsintensität in größere Entfernung vom Maximum, so erhält man merk-

liche Intensitäten noch da, wo auf Grund des Strahlenganges bei einem vollkommen ebenen Spiegel keine Intensität mehr zu erwarten ist.

3. Würde der Kristall wie ein vollkommen ebener Spiegel reflektieren, so müßte im Falle des kontinuierlichen Spektrums die Intensitätsverteilung im Primärbündel mit der im reflektierten Bündel (bei genügend engem Spektralbereich) übereinstimmen.[1])

Auf Fig. 12 ist dieser Vergleich so ausgeführt, daß die Maxima der Kurven auf gleiche Höhe gebracht sind. *P* bzw.



⟶ Ort des Spaltes der Ionisationskammer
P Primäre Intensität *R* Reflektierte Intensität.

Fig. 12.

R sind die Ionisationskurven beim Durchqueren des Primär- bzw. des Reflexionsbündels. Es sind nur solche Kurven verglichen (und vergleichbar), bei denen angenähert gleiche Fokusgröße (gleicher Gasdruck und gleiche Entladungsbedingungen) bestand.

Man bemerkt in dem reflektierten Bündel durchgehends eine breitere Intensitätsverteilung als in dem primären.

---

1) Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die reflektierende Ebene parallel der Drehachse und den beiden Spalten S_1 und S_2 justiert ist. Justierungsfehler lassen das reflektierte Bündel breiter erscheinen; doch waren solche Fehler hier nach Möglichkeit vermieden.

Die Differenz beider Kurven in der Richtung der Abszisse gibt ein ungefähres Maß für die durch die Kristallfehler bewirkte Diffusion des Bündels. Dadurch wird die bereits im Strahlenverlaufe des eintretenden Primärbündels vorhandene Divergenz $\Delta\varphi$ beträchtlich vergrößert. Es hat hiernach keinen Zweck, diese Divergenz $\Delta\varphi$ durch Verengerung von S_1 erheblich zu verkleinern, ganz abgesehen von der unliebsamen Intensitätsverringerung, die dadurch entsteht.

Alle möglichen Wirkungen von Kristallfehlern im einzelnen abzuschätzen wäre schwierig; wir wollen es hier unterlassen, da ihr Einfluß bei den eigentlichen Versuchen experimentell hervortritt. Nur folgender Fall sei erwähnt. Würde der Kristall, z. B. da, wo ihn der axiale (zentrale) Strahl inmitten des einfallenden Bündels trifft durch Strukturmängel schwach reflektieren im Vergleich zu einem einseitig exzentrisch liegenden beleuchteten Bereiche, so würde dies einem Justierungsfehler des einfallenden Bündels gegen die Achse gleichkommen und den oben berechneten Einfluß auf die Bestimmung von φ haben.

Einigermaßen ausgeglichen wird die Wirkung der Strukturmängel in unserer Anordnung durch die summarische Intensitätsmessung der Reflexion in der Ionisationskammer, die sich über einen in der Achsenrichtung bzw. Spaltrichtung beträchtlich *ausgedehnten Kristallbereich* erstreckt. Die Methode der stetigen Kristalldrehung oder -schiebung in der reflektierenden Ebene würde die Wirkung der Kristallmängel noch mehr vermindern.

Der Umstand, daß der *Strahlengang* infolge der Längsausdehnung der Spalte und des Fokus *nicht allein in der* (horizontalen) *Einfallsebene* verläuft, sondern zum Teil schief aus ihr heraustritt, bewirkt, daß Reflexionswinkel zustande kamen, die im äußersten Falle 2′ kleiner sind als der Winkel φ der Zentralstrahlen in der Einfallsebene. Dieser Einfluß ist also zu vernachlässigen.

Ziehen wir alle oben erörterten Fehlerquellen bei der Bestimmung von φ in Betracht, so werden wir mit einem Fehler von ca. 3′—4′ zu rechnen haben. Das bedeutet z. B. bei dem kleinsten Wert $\varphi = 10^0$ einen prozentischen Fehler von ca. $^1/_2$ Proz.

Eine *Prüfung der Zuverlässigkeit unserer Winkelbestimmungen* bot uns die Anwendung des Reflexionsgesetzes.

In der folgenden Tabelle bedeutet $2\Delta\varphi$ den Winkel zwischen zwei Reflexionsstellungen der Ionisationskammer. $\Delta\varphi_{beob.}$ gibt den dazu gehörenden Drehwinkel des Kristalls.

$2\Delta\varphi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\varphi_{beob.}$
26° 44′	13° 22′	13° 24′
28° 26′	14° 13′	14° 12′
3° 0′	1° 30′	1° 28′
1° 0′	30′	27′

Da ein Winkel aus der Differenz zweier abgelesenen Stellungen (mit dem Schätzungsfehler von 1′—2′) hervorgeht, so ist die Erfüllung des Reflexionsgesetzes sehr befriedigend.

Ein Kriterium für die Richtigkeit der *absoluten* φ-Werte lieferte uns die Messung des Winkels des Absorptionssprunges der K-Serie des Nickels in erster und zweiter Ordnung. Es ergab sich: $\varphi_{\mathrm{I}} = 13°\,34'$ und $\varphi_{\mathrm{II}} = 28°\,0'$. Aus φ_{I} bzw. φ_{II} und der Gitterkonstante des Sylvins folgt die Wellenlänge des Absorptionssprunges $\lambda_\Delta = 1{,}473$ Å. bzw. 1,474 Å. Die gute Übereinstimmung beider Werte zeigt die Genauigkeit mit der sich hier das Interferenzgesetz verschiedener Ordnungen $\sin\varphi_{\mathrm{II}} = 2\sin\varphi_{\mathrm{I}}$ erfüllt erwies. Ferner ist der gefundene absolute Betrag 1,473 Å in genügender Übereinstimmung mit dem Werte 1,482 Å, den ich aus einer photographischen Aufnahme des Absorptionsspektrums des Nickels ableitete, wobei die Wellenlängen an die Siegbahnschen Werte der K-Linien des Kupfers angeschlossen sind, die auf dem Spektrum zugleich erhalten waren. Aus 1,473 bzw. 1,482 Å folgen $\varphi_{\mathrm{I}} = 13°35'$ bzw. 13°39′. Die asymmetrische Intensitätsverteilung im Absorptionssprung ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß die Übereinstimmung dieser Werte nicht noch vollständiger ist. Die folgenden Beobachtungen an Spektrallinien weisen darauf hin.

Nach Einführung einer *Kupfer*antikathode wurde zur schärferen Kontrolle unserer absoluten φ-Werte der Reflexionswinkel der Kupfer-K-α-Linien (ihr Schwerpunkt) gemessen. Wir fanden: $\varphi = 14°\,11'$ (an Sylvin) vgl. weiter unten. Nach

den Siegbahnschen Wellenlängenangaben folgt exakt der gleiche Wert: $\varphi = 14° 11'$.

Da nach Einführung der Kupferantikathode die Kristalljustierung ungeändert blieb, so beweist die gute Übereinstimmung, daß diese Justierung ohne wesentlichen Fehler geschah und daß die *Ungenauigkeit unserer φ-Messung sich nur auf wenige Bogenminuten beläuft.*

Beobachtung der Isochromaten.
(Pt-Antikathode.)

Die Isochromate stellt die Abhängigkeit (nahezu) monochromatischer Strahlungsintensität von dem Potential der erzeugenden Kathodenstrahlen dar.

Der *Gang eines Versuches* gestaltet sich sehr einfach. Nachdem der Kristall bzw. der Spalt S_2 der Ionisationskammer so eingestellt sind, daß das Maximum der reflektierten Intensität genau durch S_2 eintritt, wird das Potential schrittweise geändert und die Ionisation gemessen.

Die *Potentialstufen* betrugen meistens ca. 105 Volt, bei genaueren Messungen ca. 52 Volt, wie sie mit einem Handgriff an der neueren Bornhäuserbatterie einschaltbar sind.

Der *Entladungsstrom* wurde nicht nur während eines Versuches mit konstanter Spannung streng konstant gehalten, sondern überhaupt bei allen Potentialstufen. Durch Feinregulierung des Vakuums von geübter Hand mit der Gaedepumpe konnte der Galvanometerzeiger eines Präzisionsinstrumentes von Hartmann & Braun bei 50—90 Skalenteilen Ausschlag fest auf einem Skalenteilstrich gehalten werden.

Die Spannungsänderung geschah meistens in abnehmendem Sinne, um fast ohne Zeitverlust die Stromkonstanz zu erreichen. Denn die Undichtigkeit des Röntgenrohres bewirkte zwischen zwei Potentialstufen eine fast ebenso große Zunahme des Stromes wie die Abnahme war durch die Verminderung der Spannung.

Die *Akkumulatorenspannung* variierte während der Dauer einer Ionisationsmessung von 1—2 Minuten nicht merklich, wie an den Hochspannungsvoltmetern zu messen war, d. h. nicht um 10 Volt bei Entladungsströmen von ca. 2 Milliamp. Erst nach einer ca. 1 Stunde dauernden Versuchsreihe unter steter Stromentnahme waren merkliche Verluste zu messen;

doch trat eine verhältnismäßig große Erholung ein im Laufe von Stunden stromloser Ruhe.

Die *Ionisationsmessungen* mußten mit großer Genauigkeit ausgeführt werden, da das Ziel der Untersuchung die Bestimmung des Minimumpotentials V_0 war, bei dem die Ionisationen sich dem Betrage Null nähern. Die Ausführung war folgende. Die Entladung wird längere Zeit auf Konstanz von Spannung und Strom einreguliert und dauernd unterhalten. Die Strahlung bleibt durch den Bleischieber vorerst ausgeschlossen. Die Erdverbindung des Blättchens wird gelöst und der Gang des Blättchens beobachtet. Nur bei sehr geringem und konstantem Gange wird der Versuch unternommen. Der Beginn des Versuches ist gegeben durch Eintritt der Strahlung nach Wegziehen des Schiebers, Auslösen der Stoppuhr, Notieren der Blättchenstellung. Nach exakt 1 bzw. 2 Min. wird der Schieber geschlossen, die Blättchenstellung sogleich notiert und der Gang weiter 1 Min. beobachtet. Die Sicherheit der Blättchenstellung und ihrer Ablesung betrug 0,1 Skalenteil. Die Proportionalität zwischen Blättchenausschlag und Spannung zeigte sich für kleine Ausschläge recht genau erfüllt. Sie wurde bei jedem Versuche kontrolliert und die erhaltene Kurve bei größeren Ausschlägen graphisch verwertet.

Zur Erreichung genügender Intensität im reflektierten Bündel wurde die *Spaltweite* S_1 nie unter 0,54 mm gewählt. Bei höheren Potentialen wurde mit der engsten Spaltweite gearbeitet.

Das reflektierte Bündel hat eine geringe Intensität im Vergleich zum Primärbündel. Um gefährliche diffuse *sekundäre Strahlungen* möglichst *auszuschließen*, die vom Primärbündel ausgehen, wo es die Luft, die Spalträuder oder das ungeordnete Kristallmaterial (es war trüb!) trifft, wurde die Spaltweite S_1 stets wesentlich kleiner als S_2 genommen. Die umgekehrte mögliche Anordnung, bei der aus einem weitgeöffneten Primärbündel (S_1 weit) durch einen schmalen Spalt S_2 ein enges reflektiertes Bündel ausgeblendet wird, würde starke Sekundärstrahlungsfehler bedingen. Um letztere nach Möglichkeit auszuschließen, war der Strahlengang auch in der vertikalen, die Drehachse enthaltenden Ebene begrenzt durch eine *Aluminiumblende vor dem Spalt* S_1. Ihre Weite $= 1{,}5$ cm war so dimensioniert, daß bei maximaler Fokus-

größe das Bündel gerade frei den Boden der Ionisationskammer erreichte ohne die Seitenwände zu treffen. Die Blende

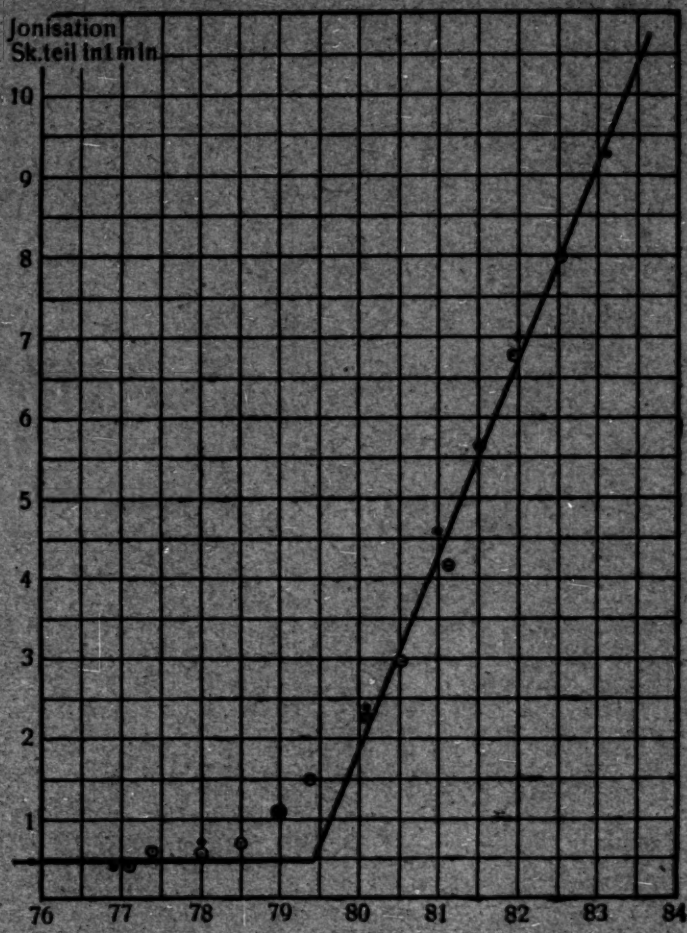


Fig. 13. o ab • auf

hielt so alle überflüssige Primärstrahlung ab, deren reflektierte Intensität nicht in die Ionisationskammer gelangte.

Auf Fig. 13 ist eine Isochromate wiedergegeben; auf der Abszisse sind die Potentiale, auf der Ordinate die zugehörigen Elektrometerangaben (Skalenteile pro 1 Min.) aufgetragen. Bevor die einzelnen Merkmale des Kurvenverlaufes und ihre Beeinflussung unter speziellen Versuchsbedingungen mitgeteilt

werden, ist in erster Linie die *Frage der Reproduzierbarkeit* der Kurve zu erörtern.

Auf Fig. 13 sind die Punkte erhalten bei steigendem, die Kreise bei fallendem Potential. Sie fallen vollkommen auf *eine* ausgleichende Kurve. Als weiteres Beispiel zeigt Fig. 14 die Isochromate bei denselben Versuchsbedingungen am Vormittag und Fig. 15 am Nachmittag des gleichen Tages. Auch hier zeigt sich sehr befriedigende Koinzidenz.

Fig. 16 gibt den *typischen Isochromatenverlauf* schematisch wieder. Man unterscheidet an der Kurve folgende Merkmale:

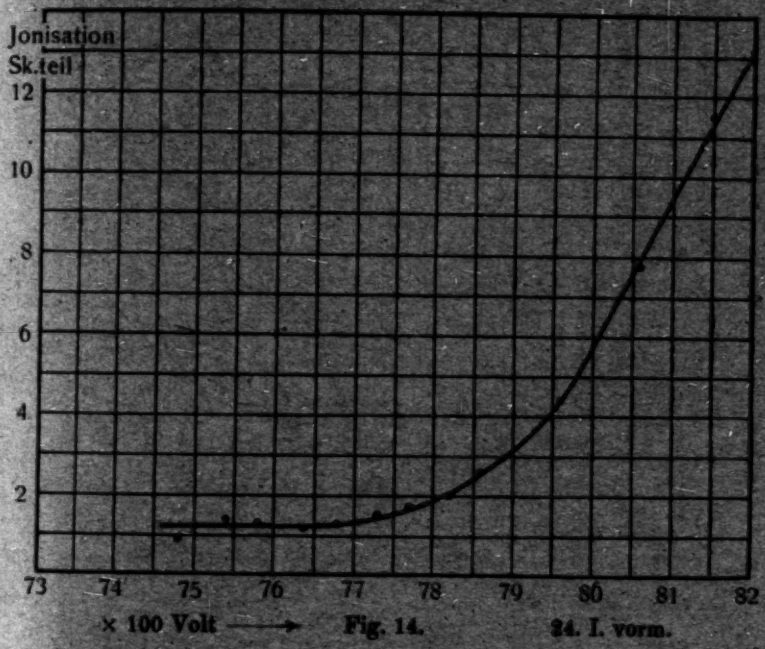


Fig. 14. 24. I. vorm.

1. Eine über einen großen Potentialbereich annähernd konstante, sehr geringe „Restintensität" R.

2. Innerhalb eines kleinen Intervalles ΔV_0 beschleunigtes Wachstum der Intensität: „die Initialkrümmung".

3. Das hieran anschließende lineare Kurvenstück.

4. Der — fast stets — auftretende, noch ungeklärte Knick K.

5. Der weiterhin schwach konvexe Verlauf m.

Zu 1. Die *Restintensität* R stammt von der Sekundärstrahlung, die vom primären Bündel ausgeht. Denn R ver-

minderte sich erheblich als der Kristall im Sinne abnehmender φ bis zu kleinen negativen Werten von φ gedreht wurde, so-

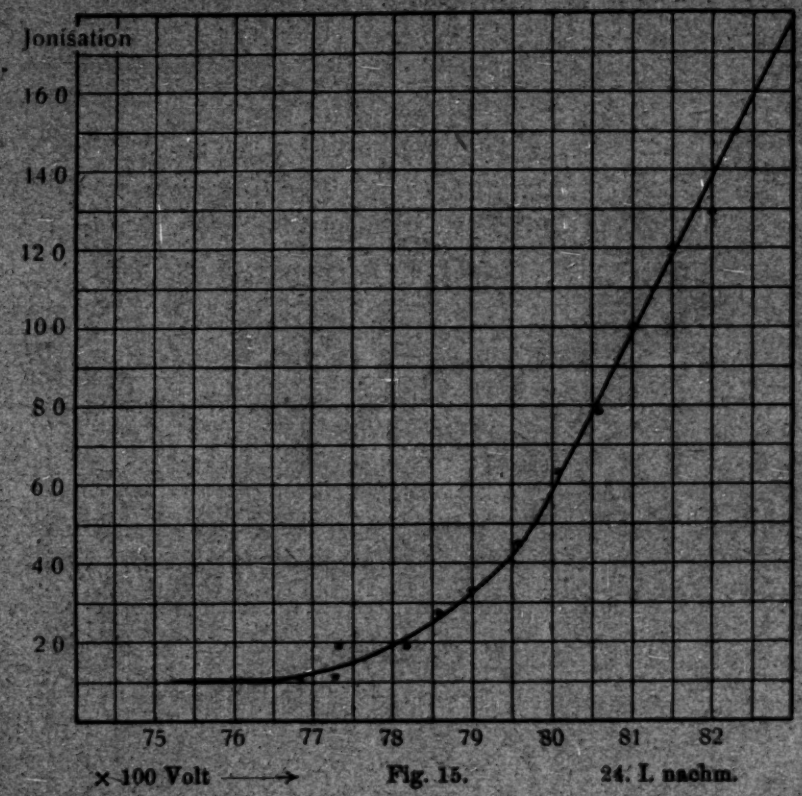


Fig. 15. 24. I. nachm.

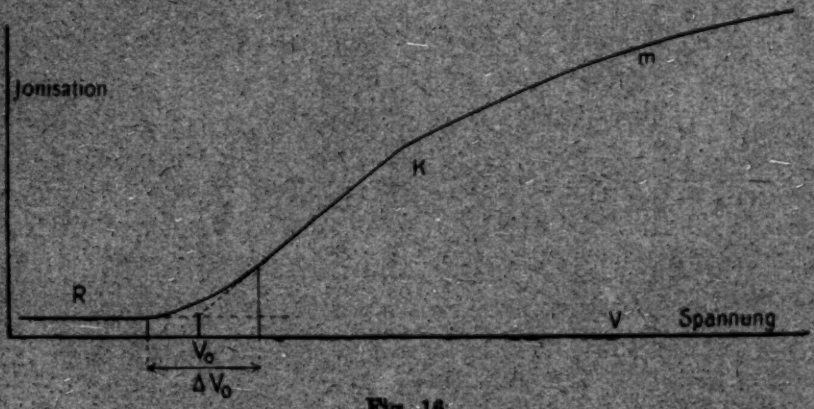


Fig. 16.

daß seine Rückfläche auf der vom S_2-Spalt abgewendeten Seite von der Strahlung getroffen wurde. In dieser Stellung wird sowohl die von dem bestrahlten Kristallteil (d. i. von dem ungeordneten Oberflächengefüge und seinen trübenden Einschlüssen) ausgehende diffuse Sekundärstrahlung als auch ein großer Teil des vom Primärbündel durchsetzten sekundärstrahlenden Luftweges durch den Kristall selbst gegen S_2 abgeschirmt.

R verschwand völlig wenn der Spalt S_1 durch den Bleischieber geschlossen wurde. Dies zeigt an, daß keine diffuse Strahlung nach S_2 gelangte, die ausging von der aus dem Aluminiumfenster der Röntgenröhre austretenden intensiven Primärstrahlung. Der Gang des Blättchens, ohne daß die X-Strahlung in Tätigkeit war, ist in R schon berücksichtigt.

Zu 2. Ursprung und Größe der *Initialkrümmung* ΔV_0 erwies sich, wie zu erwarten, abhängig von der Divergenz $\Delta\varphi$ des Bündels, also abhängig von den Spaltweiten s_1 und s_2 sowie von der Zerstreuung der Strahlen durch die Kristallfehler. Folgende Tab. 1 beleuchtet diesen Sachverhalt. ΔV_0 wird zwischen den V-Werten so gut es geht gemessen, wo die Isochromate die horizontale Restlinie bzw. den linearen aufsteigenden Ast berührt. V_0 ist der Mittelwert zwischen den beiden Berührungspunkten, unser späteres Minimumpotential. $\Delta\varphi_s$ ist die Divergenz des *in S_2 eintretenden* Bündels, berechnet unter Zugrundelegung der Spaltweiten s_1 und s_2 und einer „wirksamen" (vgl. p. 422) Fokusbreite $f = \frac{1}{2}$ mm in der Einfallsebene. $\Delta\varphi_e$ ist die Divergenz, wie sie aus dem beobachteten ΔV_0 und V_0 nach der Formel:

$$\Delta\varphi_e = \frac{\Delta V_0 \cdot \varphi}{V_0 + \Delta V_0},$$

berechnet wird.

$\Delta\varphi_e$ erweist sich nach der Tab. 1 durchwegs kleiner als $\Delta\varphi_s$. Das liegt wohl daran, daß die extremen Randstrahlen der Fokusellipse unwirksam sind. Für uns kommt es darauf an, daß $\Delta\varphi_e$ nie größer als $\Delta\varphi_s$ gefunden wird, d. h., daß *die vorhandenen Divergenzen im Strahlenbündel mehr als hinreichen, ΔV_0 zu erklären.*

Zusammenfassend ergibt sich: *Erstens*, daß die beobachtete Initialkrümmung lediglich verursacht wird durch die Divergenzen $\Delta\varphi$ im Strahlenverlaufe.

Tabelle 1.

Nr.	Datum	s_1 mm	s_2 mm	ΔV_0 Volt	V_0 Volt	$\Delta \varphi_s$[1] Bogenmin.	$\Delta \varphi_r$
1	12. I.	0,70	1,20	50	7740	17	6
2	12. I.	1,38	2,40	100	7740	36	12
3	17. I.	1,02	4,0	250	7870	29	26
4	24. I.	1,85	4,0	300	7880	45	32
5	2. II.	0,88	1,34	160	8873	19	13
6	7. II.	0,88	1,34	160	7430	19	22
7	19. III.	0,54	3,14	ca. 220	9350	20	17
8	19. III.	0,54	0,76	0	9350	9	0

Zweitens findet man, daß die Initialkrümmung bereits bei Spaltweiten praktisch verschwindet, die noch genügende Intensität durchlassen.

Bei den meisten Versuchen war ΔV_0 viel kleiner als unter den absichtlich zur Demonstration der Existenz der Initialkrümmung gewählten Versuchsbedingungen auf Figg. 13 und 14; vgl. die Isochromaten auf Figg. 17 und 17a u. s.

Hiernach *existiert ein scharfer Schwellenwert des Potentials V_0, das Minimumpotential, unterhalb dessen Strahlung einer gegebenen Wellenlänge nicht merklich*[2]) *erzeugt wird.*

Es ist leicht ersichtlich, daß bei bestehender Initialkrümmung der Schnittpunkt des verlängerten, linear aufsteigenden Astes der Isochromate mit der Linie R der Restintensität die Lage von V_0 definiert. In der Tat würde das Potential, bei dem die erste Zunahme der Restintensität (bzw. die erste Verzögerung der gleichförmigen Abnahme des linearen Stückes) merklich wird, das Minimumpotential zu der größten (bzw. der kleinsten) Wellenlänge im untersuchten Spektralbereiche darstellen und nicht zu der mittleren Wellenlänge.

Die geschilderte Bestimmung von V_0 führt daher zu der Lage des Minimumpotentials, das zu einer monochroma-

1) $\Delta \varphi_s$ berechnet sich nach der Formel p. 422, wenn s_2 weit genug ist, um das reflektierte Bündel in seiner vollen Öffnung aufzunehmen, die bei ebener Spaltfläche gleich der Öffnung des Primärbündels ist. In den Versuchen 1, 5, 6, 8 beschränkt s_2 die Öffnung; dieser Umstand ist in der Reihe unter $\Delta \varphi_s$ berücksichtigt.

2) Man wird die Möglichkeit einer asymptotischen Annäherung der Isochromate an die Potentialachse (wie bei der Wärmestrahlung an die Temperaturachse) für ganz unwahrscheinlich halten. Doch ist das, genau genommen, eine Frage der Empfindlichkeit der Meßinstrumente.

tischen Strahlung von der mittleren Wellenlänge des benutzten Spektralbereiches gehört (vgl. Fig. 16).

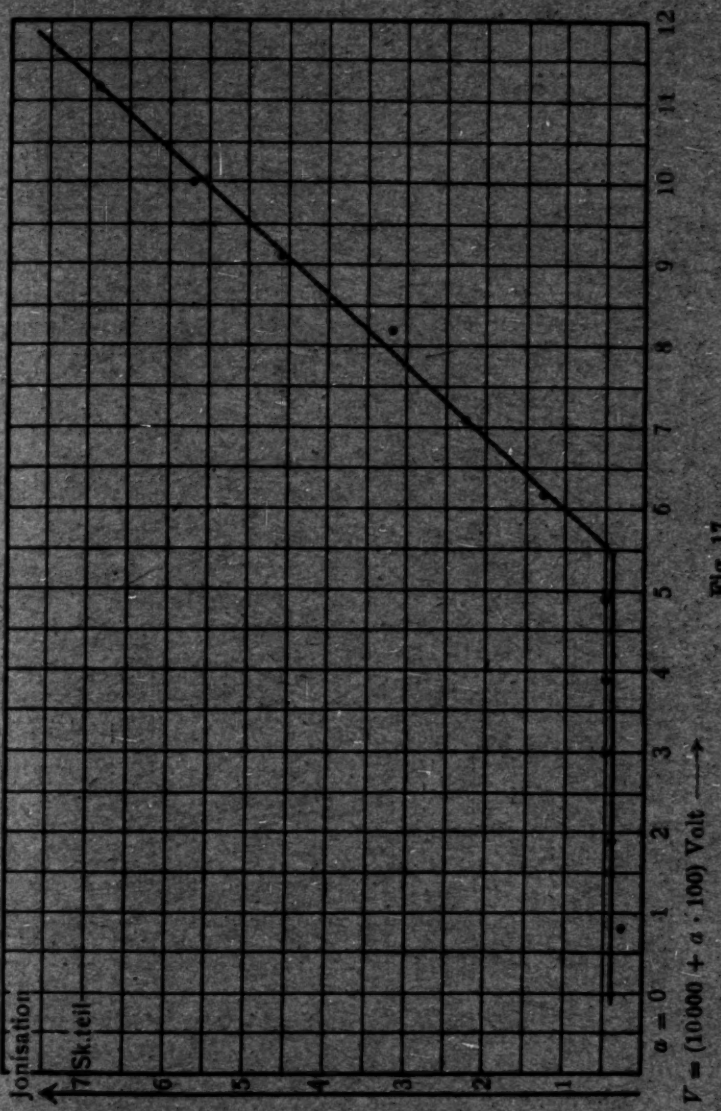


Fig. 17.

Der beobachtete *lineare* Verlauf des ansteigenden Isochromatenastes ist für die Schärfe der Bestimmung von V_0 besonders günstig. Man vergleiche dagegen den krummen

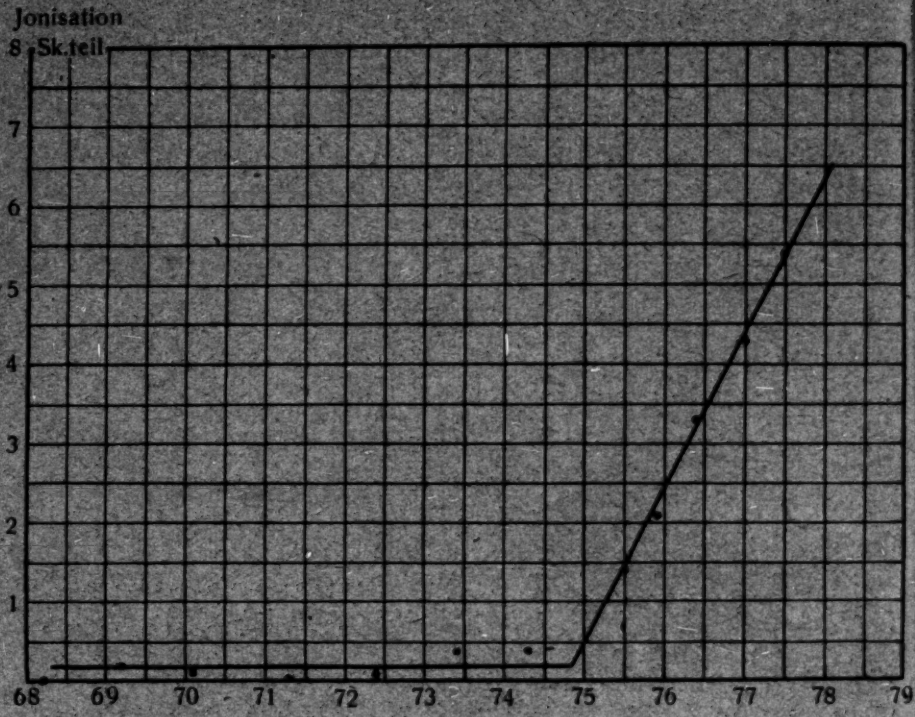


Fig. 17a.

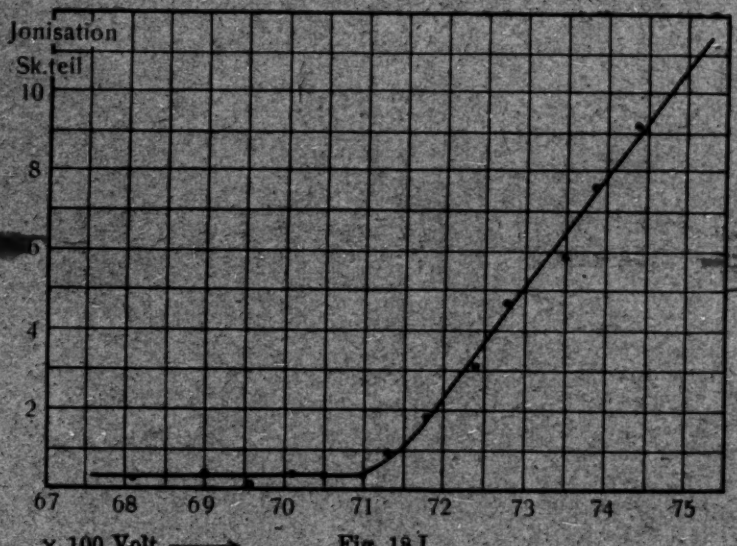


Fig. 18 I.

Verlauf der Millikanschen lichtelektrischen Kurven[1]) und den erheblich unsicheren Verlauf bei Webster, l. c. Fig. 2. p. 602.

Die *Genauigkeit, mit der V_0 bestimmt werden konnte*, ergibt sich aus der Schärfe, mit welcher die Beobachtungspunkte durch den linearen Teil der Isochromate approximiert werden; vgl. Fig. 18. I (und auch Figg. 13, 15, 17, 17a, 22a, 22b).

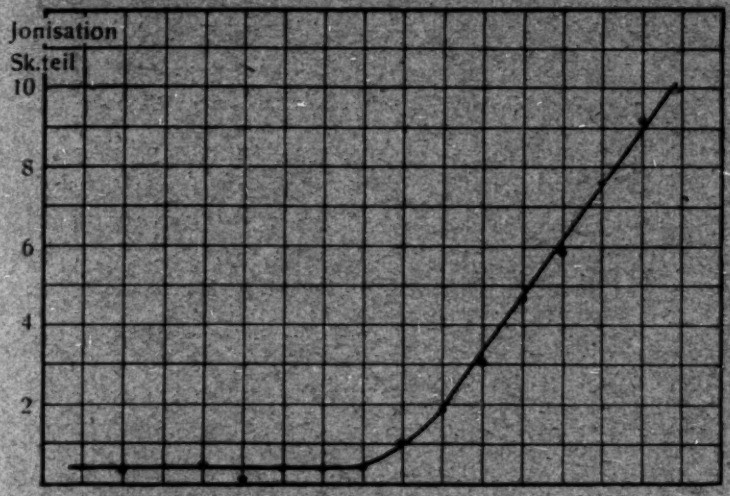


Fig. 18 II.

Die Abweichungen der Punkte von der aufsteigenden Geraden betragen in der Richtung der V-Achse gemessen maximal $\pm$ 20 Volt. Ein Teil der Abweichungen ist bedingt durch die Schätzungsfehler der Zeigerstellung am Voltmeter (ca. $\pm$ 15 Volt bei Voltmeter III), sowohl bei der Eichung wie bei der Ablesung beim Versuche. Um von ihnen und damit zugleich von jedem merklichen Fehler in den *absoluten* Spannungswerten frei zu werden, sind in der Darstellung desselben Versuches auf Fig. 18 II die Spannungs*änderungen* gemäß der Schaltung der Batterien zu Grunde gelegt. Diese Änderungen waren immer gleich groß und betrugen pro Stufe 58 $\pm$ 1 Volt (= 1 Skalenteil der Abszisse).

Man erkennt die gegenüber 18 I deutlich verbesserte Approximation der Versuchspunkte durch die Gerade. Die

1) R. Millikan, Physik. Zeitschr. 17. p. 218. 1916.

noch übrigbleibenden unregelmäßigen Abweichungen sind ein Maß für die erreichte Genauigkeit unserer Elektrometermessung. Als maximaler Fehler bei der Abschätzung *einer* Blättchenstellung ergibt sich hieraus nur $\pm {}^1/_{10}$ Skalenteil.

Das Minimumpotential ist nach diesem Versuche eine auf $\pm$ 10 Volt definierte Größe, d. h. so genau meßbar, wie unsere Elektrometermessung es zuließ.[1]) Leider erreichen die *absoluten* Spannungswerte keineswegs diese Genauigkeit.

Ausführliche Versuche dienten zur Entscheidung der *Frage, inwieweit das Minimumpotential von den Versuchsbedingungen unabhängig war.*

Es wurde untersucht der Einfluß

1. des Strahlenganges (Spaltweiten; Spaltlängen; exzentrische Stellung des Spaltes der Ionisationskammer zum Reflexionsmaximum im reflektierten Strahle; V_0 in I. und II. Ordnung);
2. des Gasdruckes;
3. der Gasart (H_2 statt Luft);
4. der Kristallart (NaCl statt KCl);
5. des Antikathodenmaterials (Cu statt Pt).

Einfluß des Strahlenganges. — Bei konstanter Weite des Eintrittsspaltes S_1 wird die *Weite des Ionisationskammerspaltes S_2 symmetrisch so variiert*, daß vom engen Spalt nur ein Teil der Öffnung des Bündels, vom weiten die ganze Öffnung aufgenommen wird. Mit dieser Änderung der Öffnung variiert der Spektralbereich und damit nach früheren die Ausdehnung ΔV_0 der Initialkrümmung. Bei weiterem S_2 war zwar die Stärke der Ionisation größer, die Versuche ergaben aber keine Änderung des Minimumpotentials V_0; vgl. folgende Tabelle.

---

1) Diese scharfe experimentelle Bestimmbarkeit des Minimumpotentials erlaubt, auf sie eine *Methode der Hochspannungsmessung* zu gründen. (Die große Sicherheit und der weite Gültigkeitsbereich der Quantengleichung dürfte sogar eine Extrapolation auf sehr hohe Potentiale zulassen.) Es wäre eine solche Spannungsmessung ganz analog der Temperaturmessung aus Strahlungsmessungen. Die genaue Bestimmung der bei hohem Potential kleinen Reflexionswinkel wird die Hauptschwierigkeit bilden.

S_1 mm	S_2 mm	V_0 Volt
0,54	0,76	9360
	3,14	9330
0,54	0,54	8680
	0,94	8670

Ebensowenig ergab symmetrische *Variation beider Spaltweiten* eine Änderung von V_0:

S_1 mm	S_2 mm	V_0 Volt
0,70	1,20	7170
1,88	2,40	7130

Die Unterschiede von V_0 liegen innerhalb der Ablesungsfehler des hier noch verwendeten Braunschen Voltmeters.

Variation der Spaltlänge von S_1 und damit des reflektierenden Kristallbereiches parallel zu S_1 ergab ebenfalls keinen Einfluß auf V_0, wie folgende Zahlen beweisen:

S_1 mm	V_0 Volt
12	8560
6	8550

Es war weiter von Interesse, zu sehen, wie V_0 variiert, wenn der *Ionisationskammerspalt* S_2 *exzentrisch zum Reflexionsmaximum* bei feststehendem Kristall eingestellt wurde; vgl. folgende Tabelle. φ bedeutet die Hälfte des Winkels zwischen der gewählten S_2-Stellung und der Flucht.

φ	V_0 Volt	Ionisationskammerspalt
13° 50′	8168	auf Maximum des refl. Bündels
13° 34′	8318	16′ nach kürzeren Wellenlängen
14° 6′	8001	16′ nach längeren Wellenlängen

Die beobachtete starke Variation von V_0 mit φ entspricht genau der Wellenlängenänderung bei der Reflexion des geöffneten Bündels an der ausgedehnten ebenen Spaltfläche des (stehenden) Kristalls. In anderen Fällen war die hierfür in Betracht kommende Beziehung

$$V_0 \cdot \sin \varphi = \text{const} ,$$

die aus den Gleichungen

$$e \cdot V_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

und

$$\lambda = \text{const} \cdot \sin \varphi ,$$

folgt, weniger gut erfüllt. *Das Minimumpotential erweist sich hier als ein nützliches Mittel zur Charakterisierung der wirksamen Wellenlängen in schmalen Spektralbereichen, die dem weißen Spektrum entstammen.*

Zu einer weiteren Kontrolle des *Minimumpotentials* wurde dasselbe für denselben *Spektralbereich in I. und II. Ordnung* bestimmt, wobei die Reflexionswinkel sich annähernd verdoppeln.

Folgende Versuchsdaten zeigen die sehr befriedigende Übereinstimmung:

I. Ordnung $V_0 = 8940$ Volt
II. Ordnung $V_0 = 8950$ Volt.

Der Versuch zur II. Ordnung ist der besonderen Umstände halber im einzelnen dargestellt auf Fig. 19. Es fällt

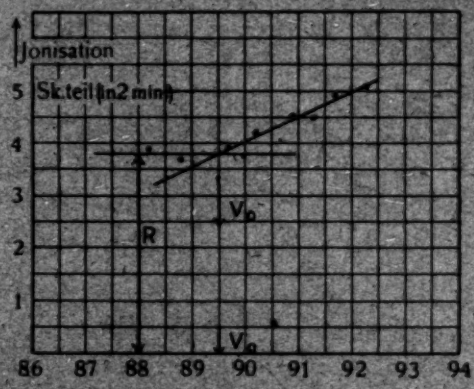


Fig. 19.

hier die ungewöhnliche Größe der konstanten Restintensität R auf. Diese stammt ohne Zweifel von der sehr weichen Strahlung der I. Ordnung, die infolge des hohen Potentials trotz eingeschalteten Aluminiumfilters noch relativ intensiv war und in dem dargestellten kleinen Potentialbereiche noch wenig abnimmt.

Der *Einfluß des Gasdruckes auf das Minimumpotential* wurde in Rücksicht auf die Möglichkeit eines Geschwindigkeitsverlustes der Kathodenstrahlen im Gase untersucht. Als ungefähres Maß des Druckes diente die Länge des sehr deut-

lichen Dunkelraumes sowie die Entladungsstromstärke i bei konstantem Potential. R ist der Radius der Entladungskugelröhre = 10 cm. Der Einfluß des Druckes nach der folgenden Tabelle, wenn der kleine Unterschied reell ist, liegt in dem Sinne eines Potentialverlustes im dichteren Gase.

Tabelle 2.

Länge vom Dunkelraum	V_0 Volt
$^1/_2 R$	7440
R	7450, 7440
ca. $^3/_2 R$	7470

Die Genauigkeit des letzten Wertes ist weniger groß infolge der bei so kleinen Drucken kleinen Intensität des Entladungsstromes und daher der Strahlung.

Die Möglichkeit eines wirklichen kleinen Geschwindigkeitsverlustes der Elektronen bei Durchquerung des gaserfüllten Raumes leuchtet ein; nach der kinetischen Gastheorie ist die Häufigkeit eines Zusammenstoßes von der mittleren freien Weglänge l des Elektrons abhängig. l ist nach J. J. Thomson roh angenähert durch die Länge des Dunkelraumes gegeben. Da der gesamte vom Elektron durchlaufene Weg = R ist, so folgt im Falle $l = R$, daß 37 Proz. aller Elektronen ohne Stoß, die Antikathode treffen. Im ungünstigsten und seltenen Falle

$$l = \frac{R}{2}$$

werden 14 Proz. ohne Stoß ankommen. Rechnen wir nun bei Luftfüllung, daß jeder Stoß zu einer Ionisierungsarbeit von ca. 10 Volt an dem getroffenen Molekel führt und daß dies der einzige Energieverlust des Elektrons ist, so sehen wir, daß zwar ein genügender Bruchteil der Elektronen in allen unseren Versuchen ohne Energieverlust bei der Antikathode ankommt, daß aber eine kleine Dispersion der Geschwindigkeiten eintritt, die zu einer an der Grenze der Beobachtbarkeit liegenden Unschärfe und Verschiebung des Minimumpotentials nach kleineren Werten führen dürfte.[1])

1) Diese rohe und hypothetische Überschlagsrechnung wird in ihrem Resultat gestützt durch direkte Versuchsergebnisse. Leithäuser fand (Ann. d. Phys. 15. p. 283. 1904) zuerst die Geschwindigkeitsabnahme eines homogenen Kathodenstrahls nach Durchquerung einer Aluminiumfolie von 0,0018 mm Dicke. Der für uns maßgebende mindeste Volt-

Die Versuche lassen sich leider nicht nach größeren Gasdrucken ausdehnen, da hier zu große Entladungsströme und Labilität der Entladung einsetzen.

Hier ist der Ort, die Frage weiter zu erörtern, ob das gemessene Entladungspotential mit dem wirksamen, für die kinetische Energie der an der Antikathode ankommenden

---

verlust bei 12000 Voltstrahlen betrug ca. 16 Proz. Der bei uns von den Elektronen durchlaufene Weg von 10 cm in Luft von 0,02 mm Hg-Druck ist massenäquivalent einer Aluminiumfolie von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mm Dicke, d. i. ca. $^1/_{100}$ der Leithäuserschen Folie. In demselben Verhältnis mindestens dürfte der Voltverlust stehen; das ergibt für 10000 Volt ca. 1 Volt. Die Versuche von K. Lerp (Dissertation Göttingen 1911), ber e/m unter Anwendung der Energiegleichung

$$eV = \frac{m}{2} v^2,$$

ließen ebenfalls keinen Einfluß eines Potentialverlustes im Gasraum erkennen und zwar bei Versuchsverhältnissen, die den unseren sehr nahe gleich, zum Teil noch günstiger für das Auftreten des Effektes waren (Potential 4000—10000 Volt; Druck 0,04 mm Hg). Nur A. Bestelmeyer (Ann. d. Phys. 35. p. 924. 1911) fand eine direkte Andeutung eines Geschwindigkeitsverlustes des Kathodenstrahls beim Durchlaufen einer längeren Gasstrecke (50 cm Strecke bei 0,01 mm Hg-Druck). Er konnte eine merkliche Zunahme der Krümmung des Wehnelt-Kathodenstrahls im homogenen Magnetfeld im Verlauf seiner Bahn beobachten. Nach Fig. 3 seiner Arbeit berechnet man den totalen Voltverlust auf ca. 1 Proz.; auf unsere Verhältnisse der Wegstrecke und des Druckes übertragen würde man ca. $^1/_3$ Proz. Voltverlust bekommen. Doch stellt diese Zahl eine hohe obere Grenze dar, da Bestelmeyer mit erheblich langsameren Strahlen (900 Volt) arbeitete, als wir und die Verlangsamung nach allen Versuchen stark mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt.

Zusatz bei der Korrektur. Eine sehr willkommene Übersicht über diese Verhältnisse in ihrem großen Zusammenhang gewährt die Arbeit von P. Lenard, „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten“ (Heidelberger Akademieabhandlungen 1917), in die Verf. mir freundlichst vor ihrer Veröffentlichung Einblick gestattete. Auf Tab. 13, p. 119, sind die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen über den Geschwindigkeitsverlust zusammengestellt. Aus den Zahlen ergibt sich für unsere Verhältnisse

bei 10000 Volt ein Voltverlust von 3 Volt
5000 „ „ „ „ 6 „

Hiernach ist die besprochene Fehlerquelle in der Bestimmung des Minimumpotentials, völlig unseren Versuchen entsprechend, nicht merklich vorhanden. Die gasfreien Glühkathodenröhren haben den Vorzug, diesen Fehler von vorn herein zu vermeiden.

Elektronen maßgebenden Potential zusammenfällt. Störende Potentiale bedingen: 1. die Kontaktpotentiale; 2. die eventuell vorhandene Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode; 3. die Oberflächenladung auf geerdeten, von Kathodenstrahlen getroffenen Metallen (Antikathode).

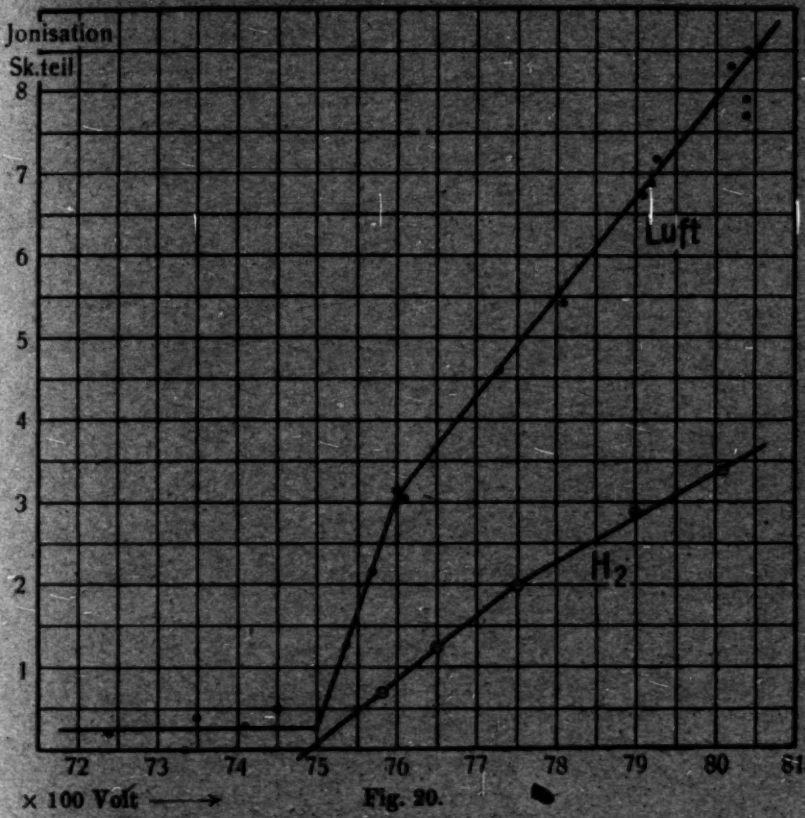


Fig. 20.

Die ersten beiden Fehlerquellen sind wegen ihres geringen Betrages ohne Belang. Die Oberflächenladungen können nach Gehrcke und Seeliger u. a.[1]) 20 Volt und mehr betragen. In unserem Falle dürften sie freilich keine Wirkung ausüben, da das Elektron die Doppelschicht durchschlägt und die diesseits verlorene kinetische Energie jenseits wieder gewinnt.

Es besteht also kein Grund, daran zu zweifeln, daß die von einem genügend großen Bruchteil der Elektronen ge-

1) E. Gehrcke u. R. Seeliger, Ber. d. D. Physik. Ges. 15. p. 438. 1913.

tragene Höchstgeschwindigkeit durch das Entladungspotential mit der hier in Betracht kommenden Genauigkeit richtig gemessen wird.

Ein *Einfluß der Gasart auf* V_0 wurde nicht gefunden. H_2 wurde nach mehrmaliger Evakuation durch Palladiumosmose eingeführt. Daß er hauptsächlich die Entladung trug, zeigten sowohl die charakteristischen Farben an als auch die im Vergleich zu Luft große Stromstärke bei gleichem Potential und gleicher Länge des Dunkelraumes. Wie Fig. 20 zeigt, ist das Minimumpotential in Luft und H_2 dasselbe = 7500 Volt.

Ein Nebenumstand fällt beim Vergleich der beiden Isochromaten auf: Obwohl bei gleichem Entladungsstrom i untersucht, findet man im H_2 bei gleichem Potential weniger als die halbe Intensität der reflektierten (und also auch der primären) Röntgenstrahlung, verglichen mit Luft. Der Grund dafür liegt ohne Zweifel darin, daß der *Entladungsstrom* i *nicht* wie in der gasfreien Glühkathodenröhre das *Maß des Elektronenstromes* i_e ist, sondern die Summe dieses und des Ionenstromes im Gas i_g *darstellt*: $i = i_e + i_g$. Da i_e proportional der Röntgenstrahlungsintensität ist, zeigt der mitgeteilte Versuch, daß i_e/i im H kleiner ist als in Luft. Das dürfte mit der guten Leitfähigkeit des Wasserstoffgases übereinstimmen.

Um frei zu sein von etwaigen Zufälligkeiten bei Benutzung nur eines Kristallexemplares, wurden einige *Isochromaten statt mit Sylvin mit* einem guten, wenn auch trüben Stück *Steinsalz* (Würfelfläche) aufgenommen.

Bei gleichem Reflexionswinkel φ reflektieren NaCl und KCl nach der Braggschen Gleichung $\lambda = 2\,d \sin\varphi$ eine Strahlung, deren Wellenlängen λ im Verhältnis der Gitterkonstanten d stehen. Wie die unten mitgeteilte Haupttabelle lehrt, standen die Messungen genau in Übereinstimmung sowohl mit dieser speziellen Folgerung als allgemein mit der Quantengleichung:

$$V_0 \cdot \lambda = V_0\, 2\,d \sin\varphi = \text{const.}$$

Kupfer als Antikathode. — Für die Universalität des Strahlungsvorganges, wie ihn der Quantenansatz ausspricht, ist seine Unabhängigkeit von der Art des bremsenden Atoms Voraussetzung. Zur Prüfung wurde Kupfer statt Platin ge-

wählt, sowohl wegen des leichteren Atoms als besonders, weil seine intensiven *K*-Serien-Spektrallinien in unseren Versuchsbereich fielen. Durch die auf 1—2 Prom. genauen Siegbahnschen Messungen der Wellenlängen war eine ebenso genaue Kenntnis des Reflexionswinkels gegeben und eine nachträgliche Kontrolle der Justierung der reflektierenden Fläche in die Drehachse ermöglicht.

Die Einstellung vom Kristall und S_2-Spalt auf die Reflexion der α-Linien geschah folgendermaßen. Die Justierung des einfallenden Primärstrahles in die Achse erfolgte wie früher. Als Entladungspotential wurden 10000 Volt ca. gewählt, so daß nach Analogie zu Websters Messungen am Rhodium das Anregungspotential der *K*-Serie am Kupfer (= 8980 Volt) genügend überschritten war, um eine starke Linienemission auf kontinuierlichem Grunde zu bewirken. Nachdem die kräftige α-Reflexion elektrometrisch roh gefunden war, wurde bei festgestelltem und *sehr weitem* (4 mm) S_2-Spalt der Kristall (Sylvin) allmählich durch den schmalen selektiven Reflexionsbereich gedreht und beim maximalen Ionisationswerte festgestellt. Darauf wird der S_2-Spalt symmetrisch auf $^1/_2$ mm verengt, mit ihm das stehende Reflexionsbündel durchquert und er schließlich auf den Ort der maximalen Ionisation fest eingestellt.

Bei Spaltweiten von $S_1 = 0{,}5$ mm und $S_2 = 0{,}7$ mm war eine Trennung in α und α' an den Ionisationskurven noch nicht angedeutet. Nach Siegbahn sind die entsprechenden Winkelwerte bei Sylvin: $\varphi_\alpha = 14^\circ\,10'$, $\varphi_{\alpha'} = 14^\circ\,12{,}5'$; $\varphi_\alpha - \varphi_{\alpha'} = 2^1_2{}'$.

Obwohl S_2 auf die *Linien*strahlung eingestellt ist, untersuchen wir hier nicht deren Erregung, sondern wie bisher am Pt die Emission des schmalen Spektralbereiches der gleichen Wellenlänge aus dem *kontinuierlichen* Spektrum. Denn nach den Versuchen von Webster setzt die Strahlung der α-Linien erst bei einem Anregungspotential V_k ein, das ca. 10 Proz. höher liegt als das Minimumpotential V_0 des gleichen Spektralbereiches im kontinuierlichen Spektrum, so daß zwischen V_k und V_0 lediglich das kontinuierliche Spektrum zur Emission kommt. Nur auf diesen Potentialbereich beziehen sich die folgenden Angaben, indem die Versuche über die Anregungspotentiale der Linienstrahlung später mitgeteilt werden sollen.

Die Resultate der V_0-Messungen am Cu findet man in der Haupttabelle 4. — Ein Einfluß des Antikathodenmaterials auf V_0 besteht hiernach nicht.

Die Kurvenform der Isochromate.[1])

1. Der Knick.

Die auf Fig. 16 mitgeteilte typische Form der Isochromate zeigte nach dem linearen Anfangsstück einen plötzlichen *Knick*, mit dem der weitere schwach gekrümmte Verlauf begann. Bezüglich der von uns bestimmten Lage von V_0 ist die Frage berechtigt, ob das lineare Stück bis zum Knick nur von sekundären Versuchsumständen — z. B. Spaltweiten, Kristallfehlern — herrührt und etwa die in der Fig. 21 punktiert gezeichnete Extrapolation der Isochromate zum wahren Minimumpotential V' führt? Diese Möglichkeit ist aber gänzlich abzulehnen, da in keiner Weise einzusehen ist, durch welche apparatellen Einflüsse eine wirklich vorhandene Intensität im Intervall V_0—V' unterdrückt werden könnte. Im übrigen hat sich, wie oben ausführlich gezeigt, V_0 als weitgehend unabhängig von allen möglichen Versuchsbedingungen erwiesen und zu einer vollkommenen numerischen Erfüllung der Quantengleichung geführt; während V' diese Anforderungen, wie die Versuche ergaben, völlig unerfüllt läßt.

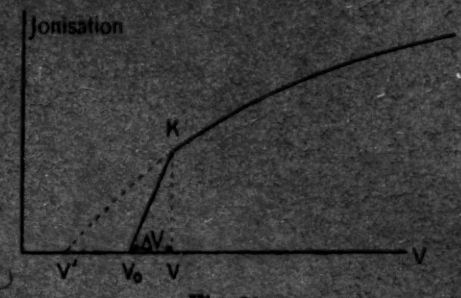


Fig. 21.

Die Hauptfrage nach der *wirklichen Existenz eines Knickes* ist dahin zu beantworten, daß der Versuch stets nur eine

1) Die Kurvenform interessiert aus 2 Gründen; *erstens* weil wir V_0 durch Extrapolation der Kurve bestimmen; *zweitens* (über das unmittelbare Ziel dieser Arbeit, die V_0-Bestimmung, hinausgehend), weil in der Isochromatenform ein Teil des Emissionsvorganges der kontinuierlichen Strahlung (die Abhängigkeit monochromatischer Strahlungsintensität vom Potential), einwandfrei quantitativ zum Ausdruck kommt. Die völlige Aufklärung des Strahlungsvorganges, die Messung der wahren Energieverteilung im Spektrum, scheitert noch an vielen und erheblichen Schwierigkeiten.

starke Änderung des Gradienten (starke Krümmung) erweisen kann und auch erweist. Die in den Figg. 22a u. 22b mitgeteilten Isochromatenpunkte mögen die Existenz des Knickes zeigen.

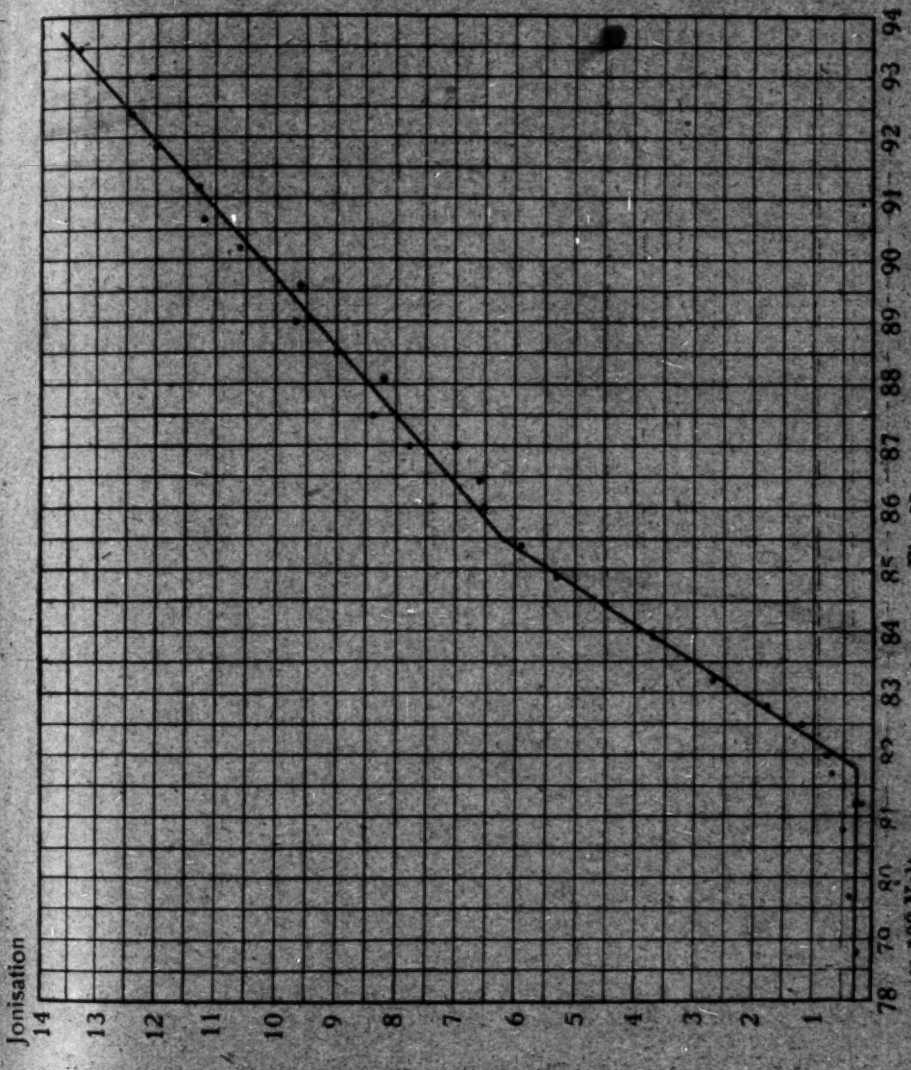


Fig. 22a

In der Haupttabelle 4 sind die zwei meßbaren Eigenschaften des Knickes mitgeteilt: ΔV (vgl. Fig. 21, der Unterschied zwischen dem Potential V, wo der Knick liegt, und V_0, und seine Stärke, d. i. die Gradientenänderung.

Zahlreiche besondere, nicht eben erfolgreiche Versuche dienten zur Aufklärung seines Ursprunges aus Versuchsbedingungen. Sehr stark (vgl. Fig. 28) war der Knick einmal als der Spalt S_2 exzentrisch nach kleinen Wellen vom Reflexionsmaximum gestellt wurde.

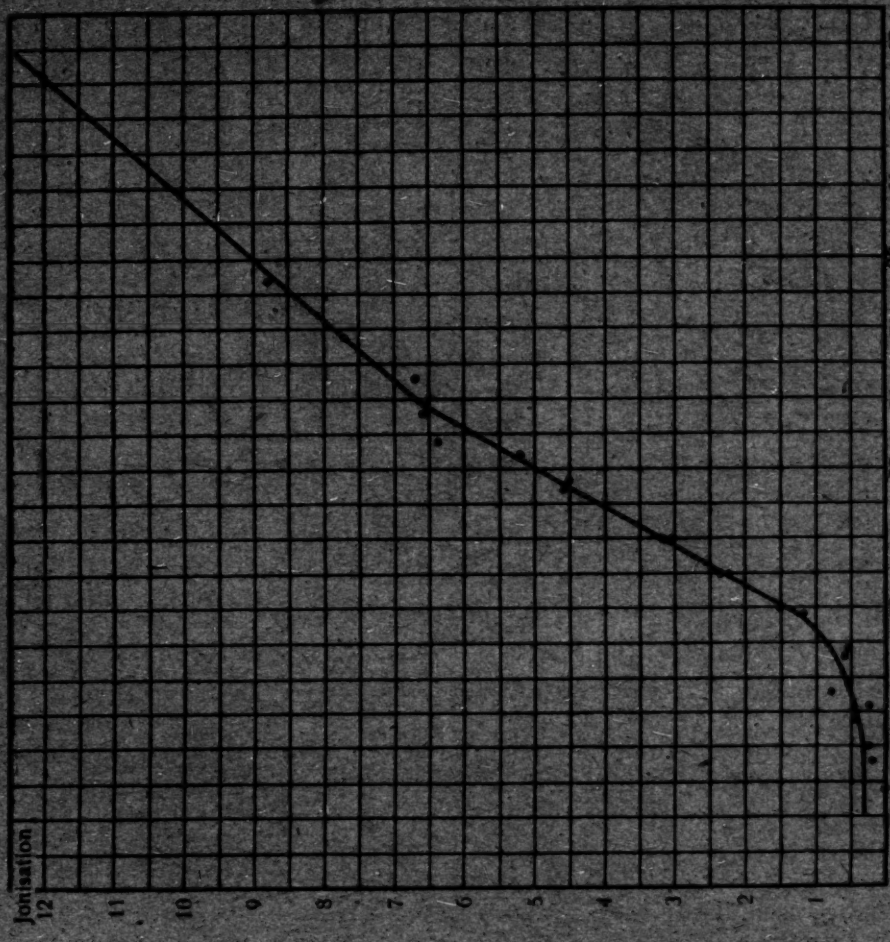


Fig. 22b.

Dagegen verschwand er bei exzentrischer Stellung nach längeren Wellen. ΔV blieb in der Symmetrie- und der einen exzentrischen Stellung konstant = ca. 400 Volt.

Verengerung der Spalte schien die Stärke zu erhöhen. *Kein* Einfluß auf ΔV und Stärke zeigte sich, wenn

1. Sylvin durch Steinsalz,
2. Cu durch Pt als Antikathode ersetzt wurde,
3. ein neuer Teil des Sylvins zur Reflexion gelangte, indem der Kristall senkrecht zur Spaltfläche verschoben wurde.

Charakteristischerweise bleibt nach der Tabelle 4 bei konstanten Spaltweiten ΔV bei allen φ bzw. λ ungefähr konstant = ca. 300 Volt. Das deutet darauf hin, daß der Knick nichts mit der Divergenz $d\varphi$ bzw. der spektralen Breite $d\lambda$ des

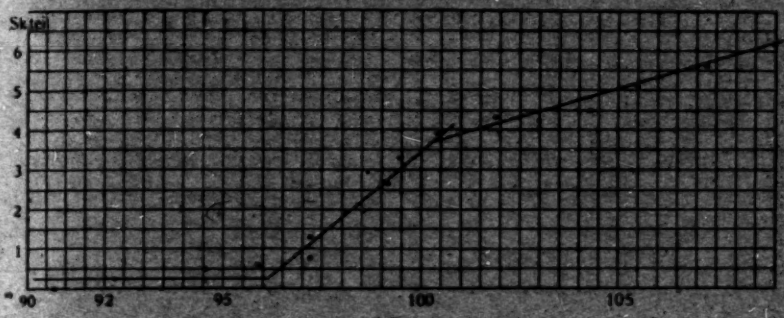


Fig. 28.

Reflexionsbündels zu tun hat. Denn ΔV würde in diesem Falle wohl proportional dem Frequenzbereich

$$d\nu = -\frac{1}{\lambda^2} \cdot d\lambda$$

z. B. bei doppelter Wellenlänge $\frac{1}{4}$ sein, was nach der Tabelle nicht zutrifft.

Ebenso bewirken Änderungen in den Spaltweiten keine deutlich systematischen Änderungen von ΔV.

Der geknickte Isochromatenverlauf ist auch in den Kurven von Duane und Hunt angedeutet und bei Webster[1]) vollkommen systematisch ausgeprägt. Letzterer scheint die Spaltweiten als verständliche Ursache anzusehen. Indessen können wir dem nach dem Gesagten nicht beistimmen. Vielmehr ist die Initialkrümmung mit ihrer kleinen ΔV_0-Ausdehnung auf den Einfluß der Divergenzen im Bündel quantitativ zurückzuführen gewesen.

1) Bei Webster, Phys. Rev. 7, p. 601. 1916, zeigt Fig. 1 und besonders deutlich Fig. 2 den Knick bzw. den anfänglich steileren Anstieg der Isochromate; ΔV findet man auf Fig. 2 = 320 Volt: *völlig mit unserem Werte übereinstimmend.*

Eine mögliche Zerlegung der Isochromatenkurve in zwei Kurven mag noch Fig. 24 erläutern, obwohl wir keine Deutung für die eine Kurve (2) haben.

Aus der Superposition der punktierten Kurven 1 und 2 läßt sich die Isochromate ableiten. 1 würde die wahre Isochromate sein, 2 würde eine Art Sättigungskurve der Intensität sein, die in dem Bereich ΔV zu einer maximalen, von da ab konstant bleibenden Intensität ansteigt.

Da die isolierte Elektrode in der Ionisationskammer, infolge ihrer exzentrischen Stellung, nicht von den Strahlen getroffen werden konnte, so scheinen auch diese Umstände den Knick nicht erklären zu können.

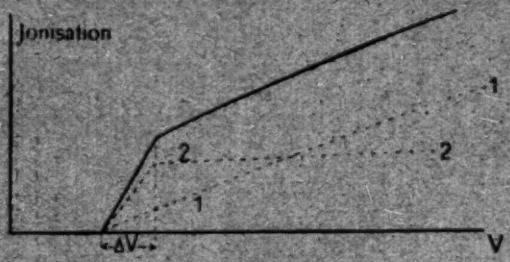


Fig. 24.

Obwohl wir weiterhin nach apparatellen Ursachen suchen müssen, möchten wir die *Möglichkeit* nicht abweisen, daß der Knick *die wahre Intensitätsverteilung* im Spektrum darstellt, die ebenso quantenhaft bedingt wäre wie V_0 selbst.

2. Der konvexe Gesamtverlauf.

Fig. 25 stellt eine Isochromate dar, die innerhalb eines möglichst großen V-Intervalles untersucht ist. Sie zeigt einen schwach konvexen Verlauf gegen die Abszisse von dem Knicke an. Bei Webster erscheint ein mehr linearer Verlauf. Die Kurvenform ist wichtig für die Beurteilung des Strahlungsvorganges soweit dieser aus dem Isochromatenverlaufe zu folgern ist. Hinsichtlich der Frage, ob die konvexe Form durch Fehlerquellen vorgetäuscht ist, sei erstens erwähnt, daß in dem dargestellten Versuche die bei den großen Elektrometerausschlägen notwendige Reduktion der Ausschläge auf Spannung berücksichtigt ist. Zweitens könnten wegen der Konstanz des *Elektronenstromes* (der ja proportional der Intensität der Röntgenstrahlung ist) Bedenken auftreten. Da nämlich bei unseren Versuchen der *Entladungsstrom* i konstant gehalten wird bei geändertem Potential, wobei notwendig

der Gasdruck geändert wird, so tritt die schon oben berührte Frage nach der Konstanz von i_s/i (i_s = Elektronenstrom) auf.

Die Frage wurde durch besondere Versuche entschieden, in denen i bei konstantem Potential durch Druckänderungen variiert und die i_s proportionale Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung gemessen wurde.

In der folgenden Tabelle bedeuten i den Entladungsstrom in willkürlichen Einheiten, t die Zeitdauer (Sekunden), die das Elektrometerblättchen braucht zum Durchlaufen eines konstanten Ausschlages (5 bzw. 10 Skalenteile). t ist daher

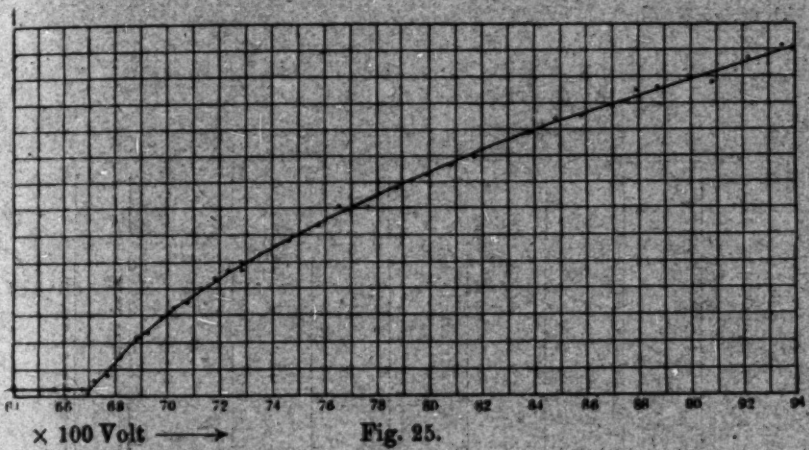


Fig. 25.

umgekehrt proportional der Intensität der Röntgenstrahlung bzw. i_s.

Tabelle 8.

	i	t	$i \cdot t$
$V = 7000$ Volt	52,3	26,4	138
	22,1	59,6	132
	16,25	58,6	95,2
	21,9	45	98,8
$V = 7000$ Volt	45,1	21,4	97
	44,5	21,2	95
	9,4	52	49
	8,4	53,4	45
	20,5	23,2	47,5
$V =$ ca. 7600 Volt	37,4	14,0	52
	37,6	13,9	52
	48,6	10,0	49
	47,6	11,0	52

Das Produkt $i \cdot l$ bzw. i/i_0 zeigt sich hier innerhalb einer Variation von i auf das Sechsfache fast in den Fehlergrenzen konstant. Abgesehen von dem methodischen Interesse der Versuche, lehren ihre Resultate, daß *keine merkliche Änderung in der Form der Isochromaten* eintritt, *wenn statt des Entladungsstromes der Elektronenstrom zugrunde gelegt wird.*

Die Versuchsergebnisse.

Die folgende Tabelle enthält die *Resultate unserer Versuche.*

φ ist der Reflexionswinkel des Röntgenstrahles mit der Kristallfläche.

V_0 ist das Minimumpotential in Volt.

S_1 und S_2 sind die Spaltweiten. S_1 für die Primärstrahlung; S_2 für die Ionisierungskammer in Millimetern.

ΔV ist die Spannungsdifferenz zwischen der Spannung, wo der „Knick" der Isochromate liegt und V_0.

Tabelle 4.

Datum	φ	V_0 Volt	$h \cdot 10^{27}$ erg.sec	S_1 mm	S_2 mm	ΔV Volt	Knick	Antikathode	Kristall
17. I.	14° 15′	7870	647	1,02	4,0	—	—		
31. I.+	13° 55′	8106	650	0,88	1,34	400	deutlich		
2. II.	12° 43′	8873	650	„	„	260	„		
5. II.	16° 52′	8700	648	„	„	ca. 300	undeutl.		
9. II.	15° 22′	7400 7350 7400	652	„	„	300	deutlich		
15. II.+	18° 44′	6040	646	„	„	370			
16. II.	20° 38′	5555	652	„	„	280	„		
28. II.+	25° 2′	4570	644	„	„	290	„		
1. III.	20° 38′	5538	650	„	„	260	stark	Pt	KCl
2. III.	22° 39′	5043	647	„	„	380	deutlich		
5. III.	12° 11′	9240	650	0,54	„	600	undeutl.		
5. III.	10° 42′	10430	647	„	„	550	deutlich		
6. III.	10° 42′	10480							
10. III.+	11° 15′	9950	647	„	0,74	ca. 380	schwach		
14. III.	20° 36′	5500	645	„	„	?	undeutl.		
29. III.	12° 55′	8670	646	„	0,54	ca. 350	schwach		
30. III.	12° 55′	8680		„	„	400	„		
30. III.	12° 55′	8670		„	0,94	220	„		
3. IV.	14° 13′	8810	648	„	0,94	500	deutlich		NaCl
4. IV.+	13° 35′	9242	648	„	0,94	350	„		
25. IV.+	14° 13′	7850	642	?	0,74	260	„		
25. IV.	12° 48′	8750	646	0,60	1,00	—	unsichtb.	Cu	KCl
27. IV.	16° 11′	8940	645	6,48	0,74	500	deutlich		
1. V.	11° 11′	10030	648	0,68	1,54	550	„		

An den mit einem Kreuz (+) bezeichneten Tagen wurde der Strahlengang neu justiert, wobei der Kristallhalter abzunehmen war. In diesem blieb der Kristall justiert.

Die Quantenkonstante h der Tabelle ist nach den 3 Gleichungen berechnet:

(1) $$e \cdot V_0 = h \cdot \nu,$$

(2) $$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

(3) $$\lambda = 2d \sin \varphi.$$

(d = Gitterkonstante).

Daraus folgt:

$$h = \frac{e\, V_0\, 2d \sin \varphi}{c} = V_0 \cdot \sin \varphi \cdot \text{const.}$$

Die *Gitterkonstante* d von dem benutzten Stück Sylvin (Ann. d. Phys. **49**. p. 625) war mit dem d von NaCl experimentell verglichen und ihr Quotient innerhalb der Meßfehler in Übereinstimmung gefunden worden mit dem Werte, den man aus der Braggschen Struktur unter Benutzung der Werte für die Dichte und Atomgewichte berechnet. Indem wir diese hier einführen folgt für den Abstand aufeinanderfolgender Würfelebenen:

$$d = \sqrt[3]{\left(\frac{m_1 + m_2}{2}\right) \frac{1}{D \cdot N}} = 3{,}140 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Hier bedeuten:

$m_1 = 39{,}10$ Atomgewicht von K,
$m_2 = 35{,}46$ „ „ Cl,
$D = 1{,}985$ Dichte des Sylvins nach Röntgen und Schneider,
$N = \frac{F}{e} = \frac{9650 \,.\, 3 \,.\, 10^{10}}{4{,}774 \,.\, 10^{-10}} = 60{,}6 \,.\, 10^{22}$ = Loschmidtsche Zahl pro Mol.
F ist die Faradaysche Konstante der Elektrolyse.

Hiernach wird h in zweifacher Weise abhängig von dem Werte von e, einmal durch Gleichung (1), dann durch (3), indem d selbst wieder durch die Loschmidtsche Zahl von e abhängt. Explicite wird:

$$h = \frac{2\, e\, V_0 \sin \varphi}{c} \sqrt[3]{\left(\frac{m_1 + m_2}{2}\right) \frac{e}{D \cdot F}},$$

oder

$$h = e^{4/3} \cdot V_0 \sin \varphi \cdot \text{const.}$$

Soferne man e nicht als bekannt voraussetzen will, bestimmen wir in unseren Versuchen die Größe

$$a = \frac{h}{e^{1/2}} = V_0 \sin \varphi \cdot \text{const.}$$ [1])

Zur Berechnung von h aus den Versuchsdaten (V_0 in Volt) folgt mit dem Millikanschen e-Wert bei Benutzung des Sylvins:

$$h = V_0 \,.\, \sin \varphi \,.\, 3{,}882 \,.\, 10^{-30} \text{ erg.sec.}$$

Bei Benutzung von Steinsalz mit $d = 2{,}814 \,.\, 10^{-8}$ cm:

$$h = V_0 \,.\, \sin \varphi \,.\, 2{,}985 \,.\, 10^{-30} \text{ erg.sec.}$$

Die V_0-Werte wurden nach den Eichungsergebnissen, wie sie auf Fig. 3 dargestellt sind, zeitlich auf den Tag des Versuches bezogen durch Interpolation der zwei Eichkurven 1 und 2.

Die Angaben von Voltmeter II, die zeitlich stärker veränderlich waren, wurden an Voltmeter III angeschlossen, was durch den glücklichen Umstand ermöglicht war, daß beide einen kleinen gemeinschaftlichen Spannungsbereich haben und häufig ein Vergleich stattfand. Immerhin sind alle auf diesem Wege, d. h. für $\varphi > 16^0$ erreichten V_0- und h-Werte weniger zuverlässig als die für $\varphi < 16^0$.

Um darüber klar zu sein, ob bei den untersuchten Wellenlängen (bzw. φ) etwaige Linien im Pt-Spektrum lägen, war ein Röntgenspektrum des benutzten Pt-Bleches mit dem Drehkristallspektrographen photographisch aufgenommen worden. Es zeigten sich außer den bekannten Linien der L-Serie schwächere Linien der Kupfer-K-Serie und ganz schwache des Iridiums (L-Serie) als Verunreinigungen. Den in das untersuchte Spektralgebiet fallenden Linien entsprachen folgende φ-Werte an KCl.

Linie		φ	Versuchsdatum
Pt	l	18° 50′	31. I.
	$\alpha' \alpha$	12° 5′	5. III.
	η	11° 24′	10. III.
	ν	10° 29′	5. 6. III.
Cu-α-α'		14° 11′	17. I.

1) In den Wärmestrahlungsversuchen von Warburg und Müller wird $b = h/e$ bestimmt.

Aus a und b kann man also h und e einzeln herleiten; doch wird die Genauigkeit nicht groß.

An den in der Tabelle verzeichneten Tagen sind absichtlich diese Linienspektralbereiche untersucht worden. Unser Versuchsergebnis sowohl, das hier normale h-Werte zeigt, als auch die Websterschen Experimente lassen es als sicher erscheinen, daß die L-Serien-Linienerregung innerhalb des verwendeten Potentialbereiches noch nicht einsetzt und nur das normale kontinuierliche Spektrum zur Geltung kommt.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Frage der Konstanz der gefundenen h-Werte, d. i. ihrer Unabhängigkeit von der Wellenlänge (bzw. von φ), sowie

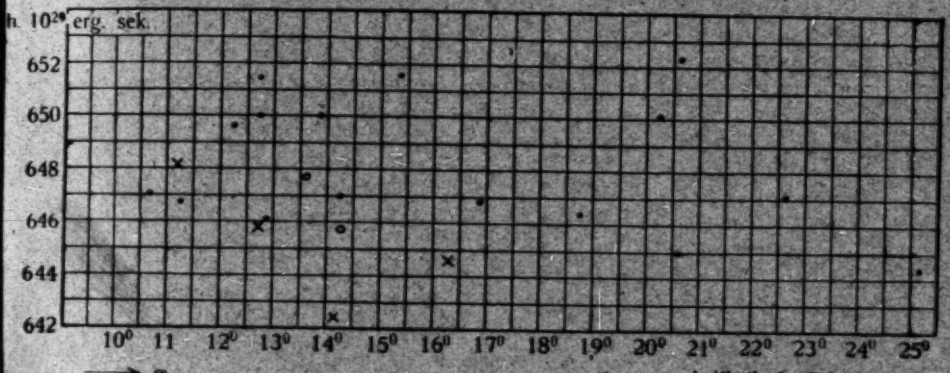


Fig. 26.

der numerische Betrag des h-Wertes im Vergleich zu den bisher erhaltenen Werten bildet die Prüfung der Quantengleichung.

Zur Übersicht sind die (nicht wie in Tab. 4 abgerundeten) Werte von h auf Fig. 26 nach φ[1]) geordnet wiedergegeben.

Man erkennt als Resultat vorliegender Untersuchung folgendes:

1. Es besteht kein Gang der h-Werte mit φ bzw. der Wellenlänge.

2. Die Unterschiede in den h-Werten sind ebenfalls von φ unabhängig und betragen im Mittel 4 Einheiten auf 648. Verteilt man diesen Fehler in gleicher Weise auf einen Fehler

1) Die Ordnung nach λ wäre zu bevorzugen, sofern wir hier zwei Kristalle mit verschiedenen d verwandten, wobei gleichem φ verschiedene λ entsprachen. Jedoch sind die d nur 10 Proz. verschieden; eine λ-Darstellung erübrigt sich demnach.

$\Delta\varphi$ und ΔV_0 bei der Messung von φ und V_0, so erhält man

für $\varphi = 12°$: $\Delta\varphi = 2'$ und $\Delta V_0 = 80$ Volt,

„ $\varphi = 22°$: $\Delta\varphi = 4'$ und $\Delta V_0 = 15$ Volt.

Diese Fehler entsprechen ungefähr den oben auf Grund der Fehlerquellen diskutierten, jedenfalls sind sie eher kleiner, so daß übersehene Fehlerquellen nicht zu existieren scheinen.

3. h erweist sich unabhängig vom Kristall (NaCl und KCl).

4. h ist unabhängig von dem Material der Antikathode (Pt und Cu).

5. Im Mittel ergibt sich $h = 648{,}4 \cdot 10^{-29}$ erg. sec.

Die Unabhängigkeit der h-Werte von φ läßt einen Rückschluß zu bezüglich der früher erörterten Frage nach einem Energieverlust der Kathodenstrahlen im Gasraume.

Bei kleinen Potentialen V_0 mußte die Gasdichte erheblich größer gewählt werden (aus Intensitätsgründen der X-Strahlung) als bei großen Potentialen. Ein Energieverlust ΔV würde gerade bei kleinem V_0 zu erwarten sein und prozentisch stark sich äußern in kleineren Werten von h. Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß nicht ein wirklicher Gang von h mit φ vorliegt, der genau entgegengesetzt gleich verliefe, folgt aus der Unabhängigkeit der h-Werte von φ in Übereinstimmung mit unseren diesbezüglichen besonderen Versuchen, daß ein hemmender Gaseinfluß nicht merklich besteht. Würden die Kathodenstrahlen nur 20 Volt verlieren, so würde z. B. bei $V_0 = 5500$ Volt ($\varphi = 20{,}5°$) h sich von 648 auf 646 verkleinern.

Die mehrfach erwähnten Mängel unserer Spannungsmessung haben mich veranlaßt, 8 Monate nach den letzten Versuchen am Kupfer eine besonders *sorgfältige Neubestimmung einer Isochromate* am Cu bei den α-Linien vorzunehmen, wobei die *Eichung* des Voltmeters III *in seiner Stellung beim Versuch, d. i. unmittelbar im Anschluß an den Versuch*, mit der verbesserten, rasch arbeitenden Methode (vgl. oben) ausgeführt wurde. Auch alle übrigen Justierungen wurden mit besonderer Sorgfalt wiederholt.

In den folgenden Kurven 2—8 sind die erhaltenen Versuchsergebnisse in extenso mitgeteilt, weil ich den hier erhaltenen Wert von h für den zuverlässigsten halte.

Erläuterung zu den Kurven.

Kurve 2. (Fig. 27.)

Aufsuchung der Kristallstellung maximaler selektiver Reflexion der Kupfer-α-Strahlung. — Der *weite* (3,32 mm) Spalt S_1 der Ionisationskammer ist angenähert in die Stellung gedreht zur Aufnahme der reflektierten Kupfer-α-Strahlung; der Kristall wird durch den selektiven Reflexionsbereich der Kupferstrahlung gedreht: Abszisse. Die Ordinate gibt den

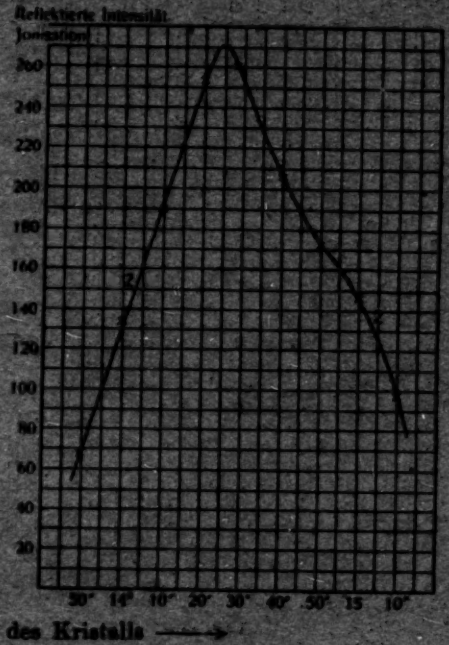


Fig. 27.

Gang des Elektrometerblättchens in $^1/_{10}$ Skalenteil pro Min. bei konstantem Entladungspotential und Strom. Es war

$$V = \text{ca. } 9400 \text{ Volt.}$$

Die Kurve hat das gesuchte Maximum bei 14° 25'.

Die starke Asymmetrie der Kurve auf dem rechten Aste beruht, wie sich ergab, auf dem kontinuierlichen Spektrum, das sich zu dem Intensitätsverlauf der reinen Kupferstrahlung addiert. Der reflektierte kontinuierliche Spektralbereich wird ja bei derjenigen Kristallstellung maximal in der Ionisationskammer aufgenommen, bei welcher das reflektierte Bündel

die Mitte des weitgeöffneten Spaltes der Ionisationskammer trifft. Die Spaltmitte fiel bei diesem Versuche also nicht genau mit dem Orte maximaler Reflexion der Kupferstrahlung am Kristall zusammen. Durch folgenden Versuch wird das erreicht.

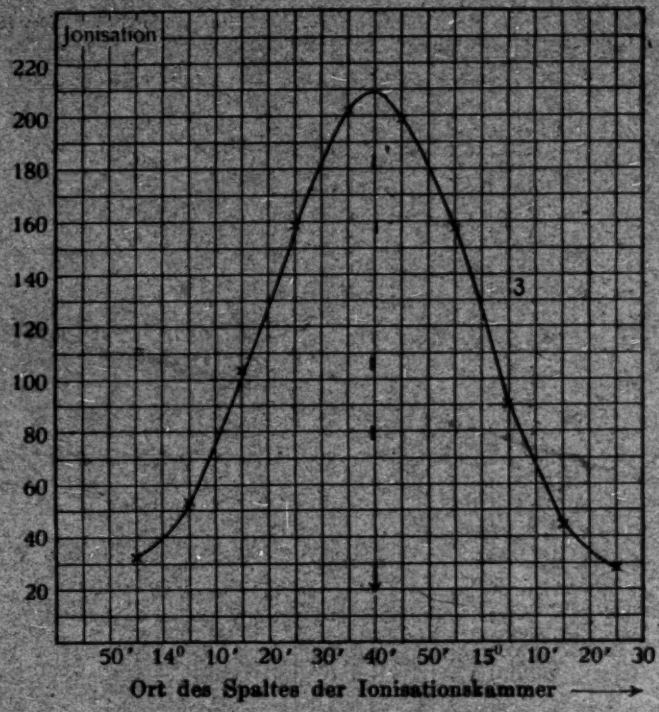


Fig. 28.

Kurve 3. (Fig. 28.)

Aufsuchung des Maximums im maximal reflektierten Bündel mit der Ionisationskammer. — Der Kristall wird fest eingestellt in die eben gefundene Stellung maximaler Reflexion 14° 25′. Mit symmetrisch *verengtem* (0,92 mm) Spalt wird die Ionisationskammer durch das feste, reflektierte Bündel hindurchgedreht: Abszisse. Das Maximum bei 14° 40′ fällt nicht zusammen mit dem Maximum von Kurve 2 bei 14° 25′.

Die Spaltmitte der Ionisationskammer stand also bei Versuch zur Kurve 2 in der Tat nicht auf dem Maximum der reflektierten Cu-α-Strahlung, sondern um

$$14^\circ 40' - 14^\circ 25' = 15'$$

nach größeren Wellenlängen zu. Hätte man es mit dem kontinuierlichen Spektrum allein zu tun, so würde Kurve 3 selbstverständlich das Maximum am nämlichen Orte zeigen wie Kurve 2.

Daran, daß das hier nicht der Fall war, sieht man deutlich, daß die gewünschte monochromatische Strahlung vorlag.

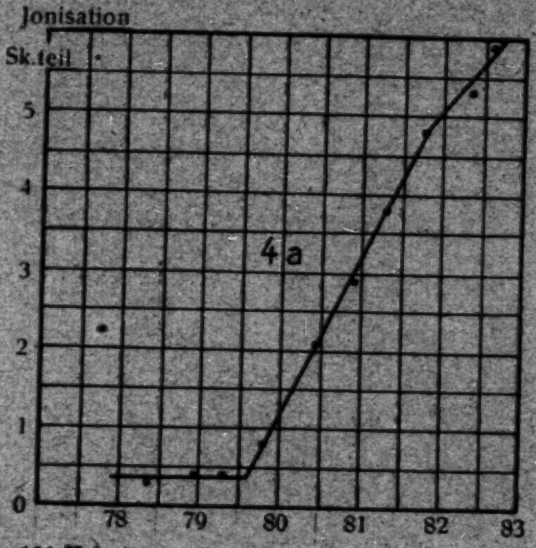


Fig. 29a.

Außerdem ist dies an der beträchtlichen Intensität sogleich zu erkennen.

Der Spalt der Ionisationskammer wird ins Maximum bei $14^\circ 40'$ gebracht, wo er die maximal vom Kristall selektiv reflektierte Cu-α-Strahlung seinerseits maximal empfängt.

Kurve 4a.

Aufnahme der Isochromate. — Abszisse die Spannungen. Minimumpotential $V_0 = 7965$ Volt.

Kurve 4b.

Kontrolle der am Voltmeter abgelesenen Spannungswerte (Abszisse). — Die Spannungen zu 4a waren in *gleichen* Stufen zu ca. 58 Volt durch Schaltung variiert worden. 4b gibt als

Ordinate in willkürlichen Einheiten diese gleichen Stufen zu den abgelesenen Spannungswerten als Abszissen. Die ausgleichende Gerade stellt somit dar, inwieweit die abgelesenen Spannungswerte (nach ihrer Reduktion durch die Eichung) gleichen Intervallen entsprechen bzw. wie sie daraufhin zu korrigieren sind. Die Gerade liefert in ihren Schnittpunkten mit den äquidistanten Parallelen zur Abszisse die verbesserten Spannungswerte; z. B. 8270 statt 8260 Volt.

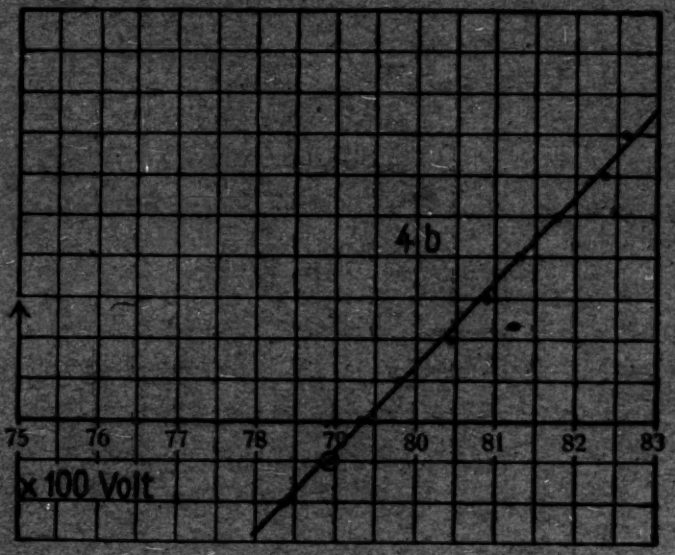


Fig. 29b.

Kurve 4c.

Mit diesen Werten wird die *endgültige Isochromate* konstruiert. Die sich den beobachteten Punkten am besten anschmiegende geknickte Gerade zeigt keine wesentlich bessere Annäherung an die Beobachtungspunkte als in 4a erreicht ist mit Ausnahme der drei höchsten Spannungswerte. V_0 wird immerhin eben merklich verändert = 7952 Volt. Man erkennt deutlich, daß *V_0 durch den Isochromatenverlauf auf mindestens $\pm$ 10 Volt d. h, auf 1 Promille genau definiert ist.*

Kurve 5.

Kontrolle, ob der Kristall in der Stellung maximaler selektiver Reflexion steht. — Spaltweite S_2 groß = 3,32 mm. Ab-

szisse: Kristallort; die Ionisationskammer bleibt fest. Das Maximum bei 14° 42′ stimmt überein mit dem von Kurve 3 (14° 40′). Die Asymmetrie der Kurve 2 ist hier trotz dem analogen Versuche verschwunden, weil der Spalt der Ionisationskammer hier im Maximum des reflektierten Bündels stand.

Kurve 6.

Wiederholung vom Versuch zur Kurve 5 nach 2 Tagen. — Maximum: 14° 43′.

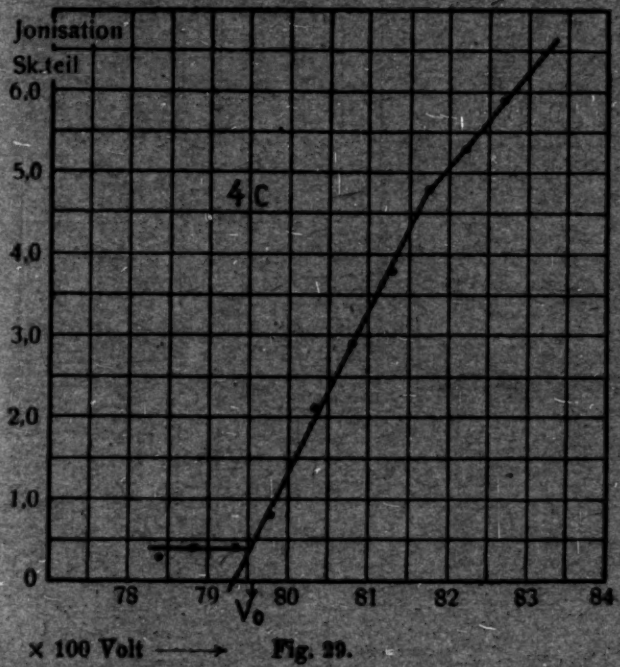


Fig. 29.

Kurve 7.

Wiederholung vom Versuch zur Kurve 3. — Spalt S_2 eng = 0,92 mm. Die Ionisationskammer wird gedreht. Der Kristall bleibt fest. Maximum: 14° 41′.

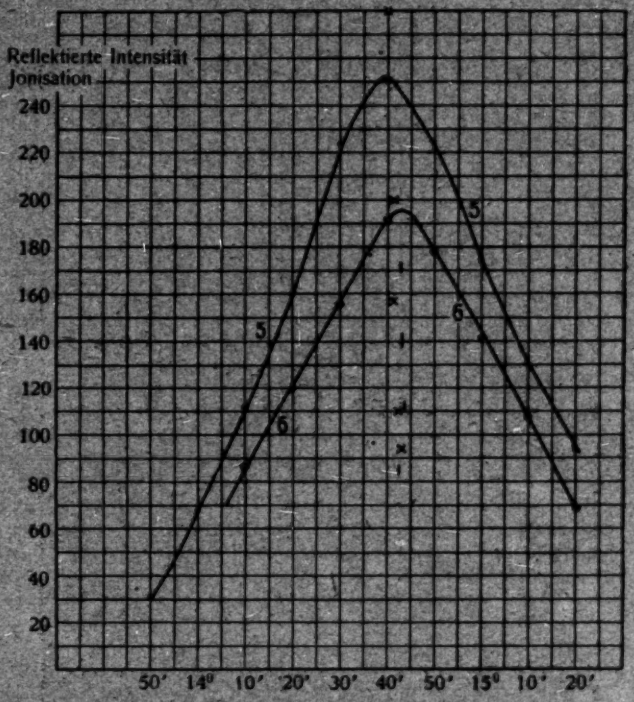
Kurve 8.

Durchquerung des Primärbündels mit der Ionisationskammer (*Abszisse*) (Weite $S_2 = 0{,}92$ mm). — Bestimmung des Winkels 2φ zwischen der Stellung des S_1-Spaltes bei Versuch 7, d. i. auf dem Maximum der reflektierten Cu-α-Strahlung (14° 41′)

und der Stellung des Spaltes auf dem Maximum des Primärbündels (der Kristall ist hierbei entfernt), das sich hier $= 43^0\,2'$ ergibt.

Hieraus folgt: $2\varphi = 43^0\,2' - 14^0\,41' = 28^0\,21'$

$$\varphi = 14^0\,11'.$$



Ort des Kristalles ⟶ × Mitte von 5 | Mitte von 6

Fig. 30.

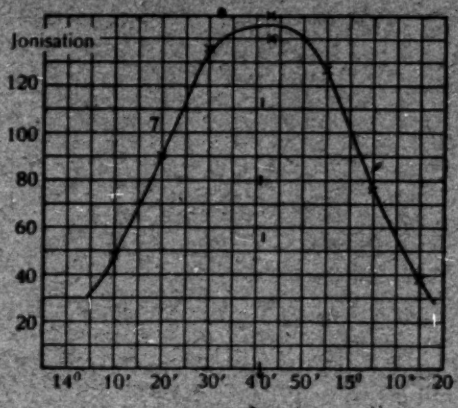
Aus der Wellenlänge des Schwerpunktes der Cu-α-Linien nach Siegbahn[1]) $\lambda = 1{,}538 \cdot 10^{-8}$ cm und der Gitterkonstante $d = 3{,}140 \cdot 10^{-8}$ cm folgt identisch der gleiche Wert:

$$\varphi = 14^0\,11'.$$

Die gute Übereinstimmung unseres Wertes von φ mit dem aus den Siegbahnschen Wellenlängenmessungen ab-

1) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des Hrn. Siegbahn vom 17. 7. 18, ist nach seinen Messungen $\lambda_\alpha = 1{,}5374$ Å mit einem Fehler von wenigen Einheiten der letzten Stelle; $\lambda_{\alpha'} - \lambda_\alpha = 0{,}0038$ Å zu setzen, mit $d_{NaCl} = 2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm.

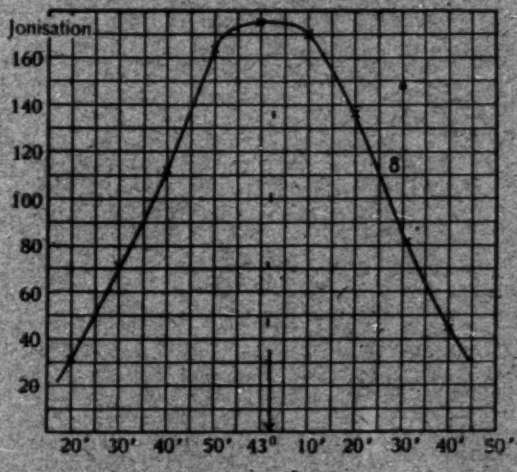
geleiteten zeigt, wie gering der hauptsächlich zu fürchtende Fehler in der φ-Messung, die Abweichung der reflektierenden Schicht von der Achse, hier war.



Ort des Spaltes der Ionisationskammer
Fig. 31.

Mit dem Werte $\varphi = 14°11'$ und $V_0 = 7952$ Volt folgt:

$$10^{+29} \cdot h = 649{,}2 \pm 2 \text{ erg. sec.}$$



Ort des Spaltes der Ionisationskammer
Fig. 32

Dieser Wert ist in bester Übereinstimmung mit dem nach Tabelle 4 erhaltenen Mittelwert 648,4; er hat aber eine er-

höhte Sicherheit sowohl bezüglich der V_0- als auch der φ-Bestimmung. Als definitives Resultat unserer Versuche betrachten wir den runden Wert 649.

Es ist beabsichtigt und möglich, die Spannungsmessung weiter zu verbessern, indem man unter Anwendung einwandfrei konstruierter Elektrometer[1]) die hohen Spannungen *direkt* eicht, etwa mit Wechselstromspannungen eines geeichten Transformators[1]) oder mit Hilfe sehr großer bekannter und konstanter Widerstände nach dem Ohmschen Gesetze.

Vergleich mit den h-Werten anderer Autoren.

Duane und Hunt geben 6 Werte aus 6 Isochromaten an, die Webster durch eine auf den Millikanschen e-Wert bezogene Gitterkonstante verbessert hat; sie sind:

$h = 655 \quad 648 \quad 645 \quad 649 \quad 652 \quad 650.$

Im Mittel wird $h = 650$. Über die Art der Messung, Fehlerquellen, insbesondere über die absoluten Fehler in der Volt- und Winkelmessung ist leider nichts mitgeteilt, so daß kein Urteil über die Zuverlässigkeit gefällt werden kann.

In Websters schöner Experimentaluntersuchung ist der Reflexionswinkel durch Anschluß an die Werte der Wellenlängen der Rhodiumlinien gesichert; die Genauigkeit der Voltmessung wird auf nur 1 Proz. angegeben. Als elektrostatisches Voltmeter diente eine Art Coulombscher Drehwage. Die Eichung geschah bis 20000 Volt durch Anwendung der Ohmschen Gleichung $i \cdot w = e$ auf einen sehr großen bekannten Widerstand. Der Wert höherer Spannungen wurde aus der Addition von Teilspannungen der Hochspannungsbatterie abgeleitet. Die zum Teil aus dem Minimumpotential an Isochromaten, zum Teil aus der Minimumwellenlänge in der spektralen Intensitätsverteilung bei konstantem Potential abgeleiteten h-Werte sind:

$h = 652 \quad 655 \quad 657 \quad 649 \quad 651 \quad 655$
$\lambda = 548 \quad 588 \quad 617 \quad 652 \quad 548 \quad 579$

Im Mittel folgt 653 ± 8. Zugrunde gelegt ist der Millikansche e-Wert, mit dem für die Gitterkonstante d des benutzten Kalkspates folgt: $d = 3{,}03 \cdot 10^{-8}$ cm.[2])

1) Vgl. E. Alberti, Ann. d. Phys. **39**. p. 1150. 1912.

2) *Bemerkung bei der Korrektur.* Auf die neue, wie es scheint sehr sorgfältige Neubestimmung von h durch Blake u. Duane (Phys. Rev. **10**. p. 93. 1917), kann nur kurz verwiesen werden, da mir die Publikation erst bei der Korrektur zugänglich wurde; es ergibt sich $h = 655$.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte ist in nachfolgender Tabelle gegeben.

	$h \cdot 10^{27}$ erg. sec	Antikathode	Voltbereich	Methode
Duane-Hunt	650	Wolfram	25000—40000	Minimum-potential
Webster	653	Rhodium	20000—40000	
Wagner	649	Platin, Kupfer	4600—10600	
Millikan	656	lichtelektrisches Grenzpotential		
Warburg-Müller e_3	654	nach Plancks Wärmestrahlungsgleichung		
Millikan e				
Rydberg-Konst. R	654	nach Bohrs Spektralformel		
Millikan e				

In die Tabelle sind ferner alle solche h-Werte aufgenommen, die, nach ganz verschiedenen Methoden erhalten, Anspruch auf große Genauigkeit erheben dürfen. Man vergleiche zu den einzelnen Methoden die Darlegung in der Einleitung. Die Genauigkeit der einzelnen h-Werte ist bei allen auf $\pm$ 3 Einheiten der letzten Stelle zu schätzen mit Ausnahme des letzten Bohrschen Wertes, der aus den Paschenschen Messungen der Rydbergschen Zahlen R_H und R_{He} und dem e-Wert mit der größeren Genauigkeit von $\pm$ 1 Einheiten folgt.

Die Übereinstimmung der photoelektrisch gewonnenen Werte unter einander mögen hier die übrigen im Laboratorium von Millikan erhaltenen Zahlen beleuchten:

Millikan . . . . . am Li 650
Kadesch u. Hennings . . . . . am Mg 645
(Phys. Rev. 8. p. 225. 1916) . . am Al 641.

Millikan bevorzugt den am Na gemessenen Wert.

Nach der Tabelle unterscheiden sich sehr befriedigender Weise die h-Werte nur um höchstens 1 Proz. Wir möchten daher ihren Mittelwert = 652 als den zuverlässigsten Wert beim heutigen Stand bezeichnen. Er fällt gerade noch in Fehlerbereich unseres Wertes.

Zugunsten des letzteren, des kleinsten in der Tabelle, spricht vielleicht folgender Hinweis, daß aus ihm und dem Millikanschen e für die Stefan-Boltzmannsche Strahlungskonstante folgt:

$$\sigma = 5{,}88 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{grad}^4}$$

in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem zuletzt von Gerlach[1]) angegebenen Werte:

$$5{,}85 \cdot 10^{-13} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{grad}^4}.$$

Einen Hinweis verdient der aus der Tabelle ersichtliche *außerordentlich weite Frequenzbereich* innerhalb dessen h sich als universelle Konstante der Quantengleichung erweist. Hull fand aus Minimumpotentialen bis zu 110000 Volt Werte für h, die innerhalb der hier größeren Fehler mit den obigen Werten übereinstimmen. Ebenso konnte Rutherford durch Absorptionsmessungen sehr angenähert die Gültigkeit der Quantengleichung bis zu den kürzesten Wellenlängen im Röntgenspektrum wahrscheinlich machen.

Während in der obigen Tabelle der universelle Charakter der Größe h deutlich hervortritt, in ihrer Unabhängigkeit sowohl vom Atom, dem Vermittler zwischen Elektronenenergie und Strahlung, als auch von der Größe der Elektronenenergie (bzw. der Frequenz), scheint folgende *mögliche Abhängigkeit des h-Wertes von der Richtung* zwischen Elektron und Strahlung um so bemerkenswerter.

Nach W. Wien soll die Bremsstrahlung in der Richtung der Kathodenstrahlen eine kleinere Impulsbreite besitzen als in einer zur Kathodenstrahlung entgegengesetzt laufenden Emissionsrichtung. Dieser Effekt ist ein rein kinematisch bedingter Dopplereffekt; er wächst dementsprechend mit Annäherung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit an die Lichtgeschwindigkeit. Bekanntlich sind mit dieser Betrachtung ältere Versuche in Übereinstimmung, in denen die Gesamtstrahlung (die mittlere Impulsbreite) durch den Absorptionsindex charakterisiert war.

Im Hinblick auf die universelle Bedeutung der Quantengleichung ist es von großem Interesse zu erfahren, ob die Minimumwellenlänge und damit h bei konstantem Potential sich abhängig vom Azimut gegen die Kathodenstrahlrichtung erweist. Da die genannten Versuche nur mittlere Impulsbreiten bestimmen, so könnte $\lambda_{min.}$ sehr wohl unabhängig vom Azimut sein, wenn nur die Energieverteilung im Spektrum, insbesondere der Ort des Maximums, vom Azimut abhinge. Doch können

1) W. Gerlach, Jahrb. d. Rad. 15. p. 155. 1918.

hier allein Experimente mit hohen Potentialen bei *spektral zerlegter Strahlung* die Entscheidung bringen. Die in den hier mitgeteilten Versuchen angewendeten Spannungen bis 10000 Volt sind zu gering dazu. Die hier untersuchte Röntgenstrahlung — wie wahrscheinlich auch die bei Duane-Hunt und Webster — war senkrecht zur Kathodenstrahlung gerichtet.

Schließlich mag noch die Bemerkung hier wiederholt[1]) sein, daß mit der guten Übereinstimmung der im Röntgengebiete erhaltenen h-Werte mit den nach anderen Methoden gewonnenen, die *erste wertvolle experimentelle Rechtfertigung* erbracht ist *für die* bisher angenommene Art der *Berechnung der Gitterkonstante* der Kristalle nach der Braggschen Strukturauffassung.

Auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen müssen wir die vorliegende Methode in dem Bereich zwischen ca. 7000—10000 Volt zur Messung von h bzw. $\frac{h}{e^{4/3}}$ als *Präzisionsmethode* anerkennen, mit der sich die hier erreichte Genauigkeit von $^1/_2$ Proz. auf 1 Promille steigern lassen wird.

Die wesentlichste Voraussetzung zur Erlangung solcher Präzision bildet unsere experimentelle Feststellung des Isochromatenverlaufs, aus dem sich eine überraschend große Meßgenauigkeit des Minimumpotentials ergibt, die wir als das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ansehen. Der Bereich der Unsicherheit beträgt nur höchstens $\pm$ 10 Volt bei einem Minimumpotential von 10000 Volt; d. h. eine mögliche Genauigkeit von 1 Promille.

Eine ebensogroße Schärfe halten wir für erreichbar bei der absoluten Spannungsmessung im Intervall von 7000 bis 10000 Volt; sicher ist sie vorhanden bei der Frequenzbestimmung der Strahlung, sofern diese an bekannte Wellenlängen von Spektrallinien angeschlossen wird wie hier geschehen, und sofern genügend enge Spalte, große Goniometer und tadellose Kristallflächen verwendet werden.

Nach den bisherigen Resultaten ist zu erwarten, daß auch nach Erzielung erhöhter Meßgenauigkeit h sich unabhängig zeigt sowohl von den besonderen hier untersuchten

1) E. Wagner, Physik. Zeitschr. 18. p. 441. 1917.

Versuchsbedingungen wie Gasdruck im Rohr, Strahlenverlauf usw., als vor allem von den Frequenzen, von der Art des bremsenden Atoms, sowie von dem Winkel zwischen Kathoden- und Röntgenstrahl.

Die Herren R. Swinne und Dr. du Prel haben mir freundlichst durch Feinregulierung das Vakuums unentbehrliche Dienste geleistet, wofür ich ihnen auch hier meinen herzlichen Dank sage.

München, Physik. Inst. d. Univers. Anfang Juni 1918.

(Eingegangen 24. Juni 1918.)

2. *Diamagnetismus bei schwachen Feldstärken; von O. E. Frivold.*

(Vorläufige Mitteilung.)

Es liegt nahe, zu untersuchen, ob schwach magnetisierbare Körper eine Suszeptibilität besitzen, die von der magnetischen Feldstärke abhängig ist.

Diese Verhältnisse sind in neuerer Zeit auch von verschiedenen Forschern untersucht worden, u. a. besonders von K. Honda in der Abhandlung „Über thermomagnetische Eigenschaften der Elemente".[1]) Honda findet hier auch eine Feldabhängigkeit, sowohl für paramagnetische wie diamagnetische Elemente. Für Indium findet er sogar Paramagnetismus bei schwachen Feldstärken und Diamagnetismus bei höheren Feldstärken. Jedoch nähert sich die Suszeptibilität immer einem konstanten Endwerte bei sehr hohen Feldstärken. Honda meint, daß diese Feldabhängigkeit durch ganz kleine Mengen von Eisen, die fast immer vorhanden sind, verursacht wird, und zeigt, wie man die Suszeptibilität des reinen Metalles unter diesen Voraussetzungen berechnen kann.

Vor kurzem haben Overbeck und Weber[2]) bei Zn-Cu-Legierungen beobachtet, daß einige Proben bei schwachen Feldstärken Paramagnetismus aufweisen, dagegen Diamagnetismus bei stärkeren Feldern. Magnetismus dieser Art wird Metamagnetismus genannt.

Diese Eigentümlichkeiten sind in einer statistischen Theorie des Dia-, Para- und Metamagnetismus von R. Gans[3]) behandelt worden.

Unter der Annahme, daß ein Magneton aus einem starren Elektronensystem besteht, so zeigt sich, daß die Erregung immer diamagnetisch ist, wenn das Magneton keine Figuren-

1) K. Honda, Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910.
2) K. Overbeck, Ann. d. Phys. 46. 1915. p. 677.
3) R. Gans, Ann. d. Phys. 49. p. 149. 1916

achse besitzt. Sind die drei Hauptträgheitsmomente des Magnetons einander gleich, so wird die Suszeptibilität völlig unabhängig von der Feldstärke und Temperatur. Sind dagegen die Hauptträgheitsmomente einander nicht gleich, dann ergibt sich eine Feldabhängigkeit (und Temperaturabhängigkeit), und zwar hat die $\chi - H$-Kurve — wo χ die spezifische Suszeptibilität und H die magnetische Feldstärke bezeichnen — den Verlauf, der auf Fig. 1 dargestellt wird.

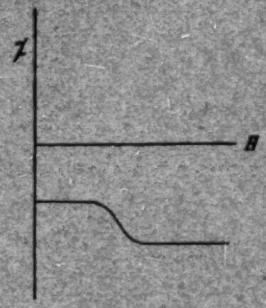


Fig. 1.

Gans meint, daß es nicht ganz sicher erscheine, ob die von Honda festgestellte Feldabhängigkeit sich auf Eisenverunreinigung zurückführen lasse. Es ist deshalb dringend erwünscht, die Messungen für schwache Felder zu ergänzen, um entscheiden zu können, ob die vollständige Kurve der Fig. 1 entspricht.

Ein quantitativer Vergleich der Theorie mit den Messungen wird eine Berechnung der Anzahl von Magnetonen in Kubikzentimetern und der Hauptträgheitsmomente derselben ermöglichen.

Besitzt das Magneton eine Figurenachse, dann ist die Erregung nach der Theorie paramagnetisch, aber in der Weise, daß auch der paramagnetische Körper diamagnetische Eigenschaften besitzt, die den thermischen Rotationen der Magnetonen um die zwei äquatorialen Hauptträgheitsachsen entsprechen.

Bei niedrigen Temperaturen und kleinen Feldern kann der Paramagnetismus überwiegen; er geht aber bei höheren Temperaturen sowie bei stärkeren Feldern in Diamagnetismus über.

Der Zweck dieser Untersuchungen war, die Feldabhängigkeit bei möglichst schwachen Feldern für reine diamagnetische Elemente nachzuweisen, um, wenn möglich, die erwähnte Theorie nachzuprüfen. Die dabei angewendete Versuchsanordnung, die eine Abänderung des gewöhnlichen Torsionsverfahrens war, ermöglichte quantitative Bestimmungen von $H =$ ca. 50 Gauss und aufwärts (bei dieser vorläufigen Untersuchung bis $H =$ ca. 1000 Gauss).

Gleich an dieser Stelle soll mitgeteilt werden, daß die Messungen zwar eine Feldabhängigkeit bei ganz kleinen Feldstärken für fast alle untersuchten Elemente ergaben, daß aber die erhaltenen Kurven ($\chi - H$) nur bei Gold mit Fig. 1 übereinstimmten (Zn zeigte eine konstante Suszeptibilität zwischen $H = 100$ Gauss und 700 Gauss; eine Feldabhängigkeit konnte hier nicht festgestellt werden). Untersucht wurden die Elemente Sb, Te, S, Zn, Ag und Au, die alle früher als diamagnetisch angesehen worden waren. Ag zeigte Paramagnetismus bei kleinen Feldwerten bis $H =$ ca. 800 Gauss, dagegen Diamagnetismus bei höheren Feldwerten; Metamagnetismus wurde also bei Silber nachgewiesen.

Versuchsmaterial.

Antimon wurde aus Brechweinstein und Zucker mit Zusatz von etwas Soda im Porzellantiegel bei hoher Temperatur hergestellt. Die dabei verwendeten Chemikalien waren von sehr reiner Qualität.

Das Zink war von der Firma Merck geliefert; die Gold- und Silberproben von der Firma Kahlbaum bezogen. Das Tellurium und der Schwefel wurden von einer hiesigen Firma geliefert.

Jede Probe wurde sorgfältig mit Schmirgelpapier abgerieben, wie auch nachträglich in reiner Salzsäure abgewaschen oder abgekocht, je nach der Löslichkeit.

Der Chemiker Johs. Lindeman des hiesigen Chemischen Laboratoriums der Universität hatte freundlichst die angegebenen Substanzen (mit Ausnahme von Au, da die ganze Probe zu den Messungen verwendet werden mußte und daher erst später analysiert werden konnte) samt einer Probe von dabei verwendetem destillierten Wasser einer kolorimetrischen Eisenbestimmung unterworfen.

Alle Substanzen wurden erst in allerreinster Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst. Darauf wurde die Lösung vom Hauptelement wieder möglichst befreit, z. B. durch Fällung mit H_2S oder anderen Mitteln, in der Weise, daß dreiwertiges Eisen in Salzsäurer-Lösung zurückblieb. (Was Zink und Wasser betrifft, sind die Bestimmungen ohne vorherige Fällungen vorgenommen worden.)

Das Residuum wird zur Trockene verdampft, in Wasser aufgelöst und ihm darauf ein paar Tropfen Perhydrol zu-

gesetzt, 6 ccm HCl 3 Proz. und 10 ccm NH_4CNS-Lösung 7 Proz. Die Flüssigkeit wurde in einen Hehnerzylinder Nr. I hineingebracht, darauf in den Zylinder Nr. II etwas Wasser zugesetzt, 6 ccm HCl 3 Proz. und 10 ccm NH_4CNS-Lösung 7 Proz. — Eine schwache Fe-Lösung [0,014 mg Fe pro ccm Ursubstanz $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ Merck p. a.] wurde aus einer Bürette hineingetröpfelt, bis fast derselbe Farbenton in beiden Zylindern I und II auftrat.[1]) Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser verdünnt, bis in den Zylindern I und II das gleiche Volumen erreicht war, worauf mit dem Hinzutröpfeln fortgesetzt wurde, bis die gleiche Farbe erzielt war. Vom Eisenverbrauch wurde der Eisengehalt in den Proben berechnet.

Ferner wurde ein Überschuß an Eisenlösung der Flüssigkeit in Zylinder II zugesetzt, beide Flüssigkeiten in den Zylindern I und II darauf auf ein gleiches Volumen gebracht und schließlich aus Zylinder II so viel Flüssigkeit abgezapft, bis wieder in beiden Zylindern die gleiche Farbe erzielt war.[2])

Von der im ganzen zugesetzten Lösung, dem Volumen vor und nach der Abzapfung, erhält man eine neue Bestimmung für die Eisenmenge in Zylinder I. In dem Mittelwerte der beiden Bestimmungen ist eine etwaige Unsicherheit in der Beurteilung des Farbentons teilweise wenigstens eliminiert. Die Frage nach der Zuverlässigkeit in der Bestimmung von Fe-Mengen mittels der kolorimetrischen Rhodanmethode näher zu behandeln, war leider keine Zeit.[3])

In jedem Falle wurde eine Blindanalyse mit den angewendeten Reagensen ausgeführt und die erhaltenen Eisenmengen in Rechnung gezogen.

Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

			Honda
Sb	Eisengehalt	0,025 Prom.	0,018 Prom.
Zn	„	0,020 „	
Ag	„	0,008 „	0,006 „
S	„	0,008 „	0,400 „
Te	„	0,006 „	0,060 „
H_2O	„	$< 7 . 10^{-6}$ „	

1) M. O. Mayer, Chem. Zentralbl. 1. p. 1629. 1913.

2) Bei den Farbenvergleichen wurde immer in der Längsrichtung in den Zylinder geblickt.

3) Angaben zur näheren Beleuchtung der Genauigkeit dieser Doppelbestimmung wird Hr. Lindeman bei einer späteren Gelegenheit veröffentlichen.

Die Analysenergebnisse Hondas sind hier ebenfalls angegeben.

Die Reinheit der untersuchten Elemente stimmt, wie man sieht, fast genau mit den Ergebnissen überein, zu denen Honda[1]) gelangt ist; nur die von ihm angewendete Schwefelprobe ist wesentlich reicher an Eisen.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war in der Hauptsache dieselbe wie bei Curie und anderen Forschern, d. h. die zu untersuchenden Körper befanden sich in einem ungleichförmigen Felde, und die auf sie wirkende Kraft wurde mittels einer Torsionswage gemessen.

Es sei H_x der Feldwert an der betreffenden Stelle des Feldes (die x-Koordinate gibt die magnetische Kraftlinienrichtung an), dH_x/dy deren Gradient in einer Richtung senkrecht zu H_x, M die Masse der Probe und χ die spezifische Suszeptibilität derselben, dann ist bekanntlich die auf die Probe wirkende Kraftkomponente K_y durch die Gleichung

$$K_y = \chi \cdot M \cdot H_x \frac{dH_x}{dy}$$

gegeben.

Wird K_y, M, H_x und dH_x/dy gemessen, so kann χ berechnet werden.

Magnetisches Feld.

Die Bestimmung von H_x und dH_x/dy.

Der zu untersuchende Körper kommt an eine Stelle im Felde, wo

$$H_x \cdot \frac{dH_x}{dy}$$

ein Maximum ist.

Bei der Bestimmung von

$$H_x \text{ und } \frac{dH_x}{dy}$$

wurde das ballistische Verfahren angewendet.

Eine kleine Probespule F, deren Windungsfläche mit dem Mikroskop ausgemessen wurde ($F = 102$ qcm), liegt in einem

1) K. Honda, l. c.

Messingrohre eingebettet. Dieses Messingrohr mit der Spule F ist um eine horizontale Achse AA drehbar, und der Drehungswinkel wird mittels des Zeigers G, der an einem eingeteilten Zirkel liegt, gemessen. Die Spule F, eine gegenseitige Induktion, der ballistische Drehspulengalvanometer, der die Induktionsstöße mißt, sowie ein Widerstandskasten blieben immer im Kreise. Das System wurde mittels der bekannten gegenseitigen Induktion justiert. Die Spule wurde mit ihrer Windungsfläche senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien eingestellt, und zwar an der Stelle des Feldes, wo sich das Probestück bei den Torsionsmessungen befand. Die Spule wurde

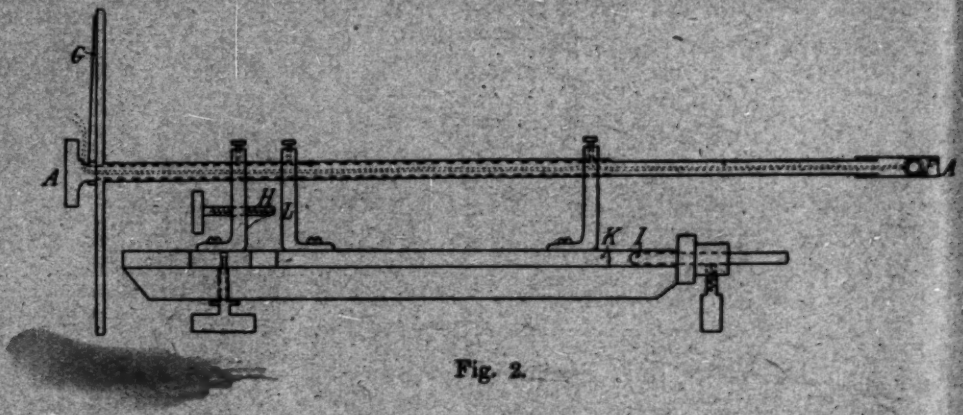


Fig. 2.

im Felde um einen Winkel gedreht und die Induktionsstöße mittels des ballistischen Galvanometers gemessen. Durch eine Verschiebung in der horizontalen y-Richtung zwischen den Anschlägen J und H konnte ΔH_a durch den ballistischen Ausschlag ermittelt werden. Die Größe Δy wurde auf folgende Weise sehr genau bestimmt. Ein Stückchen Draht, dessen Durchmesser mit einer Mikrometerschraube ausgemessen war, wurde zwischen K und J angebracht. Die Schraube H wurde gegen den Anschlag L so eingestellt, daß der Draht genau zwischen den Flächen J und K steckte. Da das ballistische Drehspulengalvanometer verhältnismäßig kleine Ausschläge für kleine Feldwerte gab, wurden auch einige Kontrollmessungen mit einem gewöhnlichen Drehspulengalvanometer von größerer Empfindlichkeit vorgenommen. Um ein solches Galvanometer in diesem Falle verwenden zu können, mußte er mittels einer geeigneten gegenseitigen Induktion für jeden gemessenen Aus-

schlag justiert werden. Beobachtet man z. B. einen Ausschlag u, wenn man die Spule um eine Strecke Δy im Felde verschiebt, so schaltet man nachher einen Strom von einer solchen Größe in der Primärwicklung der gegenseitigen Induktion ein, daß das Galvanometer bei Kommutieren des Stromes im Primärkreise einen gleich großen Ausschlag gibt. — Kennt man die gegenseitige Induktion, die Windungsfläche der Probespule und mißt dann den Strom im Primärkreise, so läßt sich die Variation ΔH leicht berechnen. Die Übereinstimmung der beiden Verfahren war ganz befriedigend.

Diese Kontrollmessungen wurden hauptsächlich deshalb vorgenommen, um den leniären Verlauf zwischen dH_z/dy und H bei den schwachen Feldwerten festzustellen.

Die Drehwage.

Die Kraft, die das inhomogene Magnetfeld auf das Probestück ausübt, ist mittels einer Kompensationswage ermittelt worden. Die Grundsätze, die der Konstruktion dieser Wage zugrunde liegen, sind dieselben, die Hr. A. W. Marke[1]) angewendet hat. Bei dieser Versuchsanordnung wird die Kraft, die das Magnetfeld auf das Probestück ausübt, mittels zwei Stromspulen kompensiert. Die Wage ist schematisch auf den Figg. 3 und 4 dargestellt.

$CHDSM_1$ bezeichnen das drehbare System. Dieses ist möglichst leicht verfertigt, um einen dünnen Draht zum Aufhängen verwenden zu können (ca. 0,05 mm im Durchmesser und ca. 40 cm lang). Der Teil $HDKS$ besteht aus Aluminium. Der Arm HK ist ca. 50 cm lang. D ist ein verstellbares Gegengewicht. C und C^1 sind zwei Kapseln aus Papier; die eine (C) befindet sich in dem inhomogenen Magnetfelde, die andere, wie ersichtlich, ist an einem dünnen Kupferdrahte ca. 40 cm unterhalb der Polstücken aufgehängt. Die eine Spule M_1 (ca. 2000 Windungen) ist am oberen Ende des drehbaren Systemes befestigt. Diese Spule steht in Verbindung mit dem übrigen Stromkreise durch den Aufhängungsdraht E und eine kleine Spirale aus dünnem Platindraht (F).

1) A. W. Marke, Sur les propriétés thermomagnétiques de l'eau: Oversigt over det Kgl. danske Videnskabernes Selskab Forhandlinger 1916. Nr. 5 u. 6.

Zwei feste Spulen M_2 (ca. 1400 Windungen) sind an den Wänden des Zinkkastens angebracht. GG ist die Dämpfungsvorrichtung und besteht aus Glimmerblättchen.

Vermittelst meßbarer Ströme im M_1 und M_2 ist es möglich, die Wirkung des magnetischen Feldes zu kompensieren. Die Stellung des Systemes wurde mit Hilfe einer empfind-

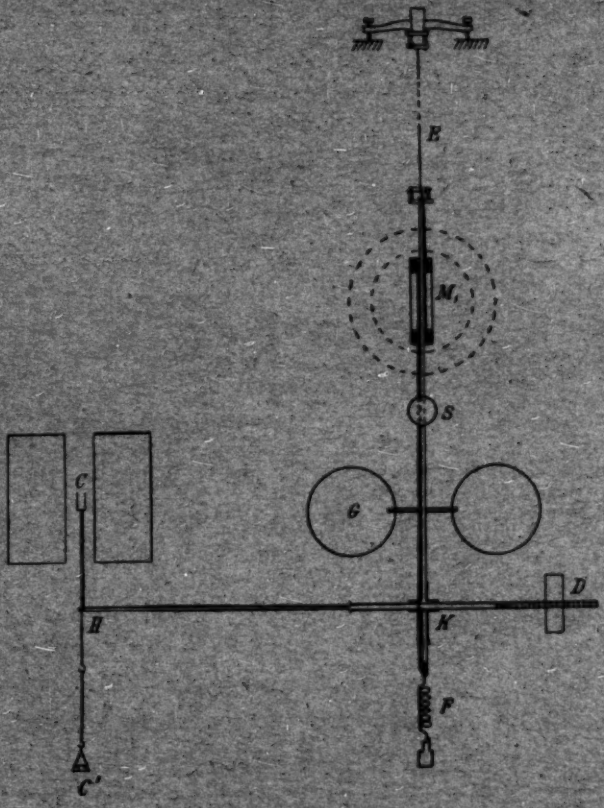


Fig. 3.

lichen Spiegelablesung bestimmt. Da der Skalaabstand ca. 400 cm, der Arm HK ca. 50 cm lang ist, ergibt eine Ablesungsgenauigkeit von ca. 0,5 mm an der Skala eine Einstellungsgenauigkeit im Felde von ca. 0,08 mm. Um auch bei den verschiedenen Messungen eine bestimmte Einstellung der Kapsel C in der Vertikalebene EKC zu ermöglichen, wurde durch Gewichte (aus Zink) auf C^1 immer das gleiche

Drehmoment an den Arm HK hervorgerufen. Im voraus wurde festgestellt, daß das Magnetfeld keine Wirkung auf die Gewichte C^1 ausübte.

Während der Kompensation wurde der Strom in der Drehspule M_1 durch den Kompensationskreis konstant gehalten. e_1 und e seien beziehungsweise eine Akkumulatorbatterie und ein Normalelement, R_1 sei der Regulierungswiderstand, R_2 ein Normalwiderstand, G ein empfindliches Galvanometer, R_3 ein Widerstand, parallel zur Spule M_1 eingeschaltet. Zeigt das Galvanometer keinen Ausschlag, so ist der Strom in dem Hauptkreise $i = \frac{e}{R_2}$. Kennt man gleichzeitig die Widerstände R_3 und M_1, so ist der Strom A_1 in M_1 damit bestimmt. Der Strom A_2 wurde mit einem Präzisionszeigegalvanometer von Siemens & Halske gemessen.

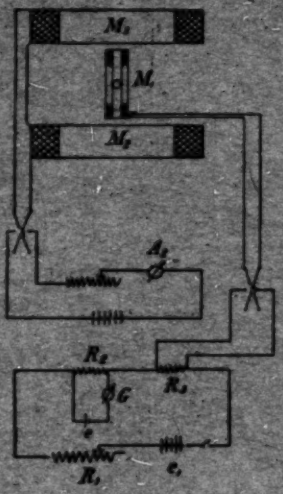


Fig. 4.

Messungen.

Eine Messung wurde in dieser Weise vorgenommen. Zuerst kompensiert man mittels der Ströme A_1 und A_2 (in M_1 und M_2) die Torsionskraft im Aufhängungsdraht, bis der Lichtstreifen an der Skala im Gleichgewichte auf dem gewählten Index ist. Die Kompensation wird dann auch vorgenommen, nachdem die Ströme in A_1 und A_2 kommentiert sind. Die Ablesungen am Amperemeter A_2 seien a und a^1. Das Magnetfeld wird nunmehr erregt und die zwei Kompensationen werden aufs neue vorgenommen. Die Ablesungen seien nun b und b^1. Die Kommentierung der Ströme wird vorgenommen, um den Einfluß fremder magnetischer Kräfte zu eliminieren (z. B. die Wirkung des Erdmagnetismus, und im zweiten Falle besonders die Wirkung des Elektromagneten).

Der Magnet wird dann sorgfältig entmagnetisiert und dieselben Kompensationen mit entgegengesetzter Stromrichtung im Magnet aufs neue wiederholt. Schließlich wird die Kompensation im Felde Null vorgenommen.

Tabelle I.

Tellur.

$M = 2{,}0670$ g. $A_1 = 24{,}04 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Leere Kapsel.

a	a^1	$a+a^1$	$i_1 \cdot 10^3$ Amp.	J Amp.	b	b^1	$b+b^1$		$i_2 \cdot 10^3$ Amp.	$A_2 = (i_2 - i_1)$ 10^3 Amp.	$A_1 A_2 10^7$ Amp.^{2}
− 70,5	− 72,5	− 143,0	− 142,25	0,1004	− 67,9	− 70,5	− 138,4	− 134,5	− 134,5	+ 7,75	+ 1,86
− 69,8	− 71,7	− 141,5			− 64,7	− 65,9	− 130,6				
− 69,9	− 71,7	− 141,6	− 142,3	0,3005	− 31,6	− 33,6	− 65,2	− 56,92	− 56,92	+ 85,4	+ 20,52
− 70,5	− 72,5	− 143,0			− 23,6	− 25,05	− 48,65				
− 70,2	− 71,7	− 141,9	− 141,75	0,602	+ 58,7	+ 59,7	+ 118,4	+ 122,05	+ 244,1	+ 385,87	+ 92,7
− 69,9	− 71,7	− 141,6			+ 62,8	+ 62,9	+ 125,7				
− 73,8	− 75,15	− 148,95	− 147,2	1,003	+ 92,3	+ 94,2	+ 186,5	+ 186,95	+ 934,8	+ 1082	+ 260
− 71,9	− 73,6	− 145,5			+ 93,8	+ 93,6	+ 187,4				
− 71,9	− 73,6	− 145,5	− 163,4	1,407	+ 98,5	+ 98,9	+ 197,4	+ 194,6	+ 194,6	+ 2109,4	+ 506
− 87,9	− 93,4	− 181,3			+ 95,2	+ 96,6	+ 191,8				

Kapsel und Tellur.

− 67,05	− 69,1	− 136,15	− 136,48	0,1004	− 66,6	− 69,1	− 135,7	− 139,9	− 139,9	− 3,4	− 0,817
− 67,4	− 69,4	− 136,8			− 71,2	− 72,9	− 144,1				
− 67,0	− 68,3	− 135,3	− 135,73	0,3018	− 96,8	− 98,7	− 195,5	− 180,1	− 180,1	− 44,37	− 10,67
− 67,05	− 69,1	− 136,15			− 81,4	− 83,3	− 164,7				
− 63,4	− 65,7	− 129,1	− 132,2	0,6014	− 76,0	− 77,9	− 153,9	− 167,8	− 335,6	− 203,4	− 48,8
− 67,0	− 68,3	− 135,3			− 90,7	− 91,0	− 181,7				
− 72,9	− 74,8	− 147,7	− 146,25	1,0012	− 81,7	− 83,4	− 165,5	− 166,35	− 831,8	− 685,55	− 164,9
− 72,1	− 72,7	− 144,8			− 83,9	− 83,7	− 167,6				
− 72,1	− 72,7	− 144,8	− 157,65	1,402	− 86,2	− 85,9	− 172,1	− 173,55	− 1735,5	− 1577,9	− 379
− 81,9	− 88,6	− 170,5			− 88,1	− 86,9	− 175,0				

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Leere Kapsel.

α	a^1	$a + a^1$	$i_1 \cdot 10^3$ Amp.	J Amp.	b	b^1	$b + b^1$	$i_2 \cdot 10^3$ Amp.	$A_2 = (i_2 - i_1)$ 10^3 Amp.	$A_1 A_2 10^7$ Amp.^{2}
− 72,9	− 76,0	− 148,9	− 150,05	0,1003	↑ − 70,1	− 73,0	− 143,1	− 143,45	+ 6,6	+ 1,50
− 74,6	− 76,6	− 151,2			↓ − 71,1	− 72,7	− 143,8			
− 72,0	− 73,6	− 145,6	− 147,25	0,3011	− 28,5	− 30,9	− 59,4	− 60,8	+ 86,45	+ 20,76
− 72,9	− 76,0	− 148,9			− 30,4	− 31,8	− 62,2			
− 71,4	− 73,5	− 144,9	− 145,25	0,6026	+ 63,1	+ 64,0	+ 127,1	+ 122,05	+ 389,35	+ 93,5
− 72,0	− 73,6	− 145,6			+ 58,2	+ 58,8	+ 117,0			
− 68,9	− 71,5	− 140,4	− 140,8	1,002	+ 91,9	+ 93,6	+ 185,5	+ 185,95	+ 1070,6	+ 257,2
− 70,6	− 70,6	− 141,2			+ 93,8	+ 92,6	+ 186,4			
− 70,6	− 70,6	− 141,2	− 151,2	1,407	+ 98,4	+ 96,4	+ 194,8	+ 1924	+ 2076,2	+ 498
− 78,3	− 82,9	− 161,2			+ 94,1	+ 95,9	+ 190,0			

Die Differenz $(b + b^1) - (a + a^1)$ ergibt dann ein Maß für das Drehungsmoment, mit dem das Magnetfeld auf das drehbare System einwirkt.

Auf Tab. I sind die Angaben einer willkürlich herausgegriffenen Messung wiedergegeben. Die Pfeile geben die Richtung des Stromes in dem erregten Magnet an. $a + a^1$ zeigen den mittleren Kompensationsstrom, doppelt genommen und in Graden ausgedrückt, ohne Einwirkung des Magnetfeldes; $b + b^1$ sind der doppelte Kompensationsstrom, wenn der Magnet erregt wird. i_1 und i_2 sind die bezüglichen Ströme in Ampere ausgedrückt. Das Zeichen + gibt ein in die Drehrichtung des Uhrzeigers ausgeübtes Drehmoment an (ausgeübt durch die Torsion des Aufhängungsdrahtes oder von diesem im Verein mit dem Magnetfelde). — ein Drehmoment im entgegengesetzten Sinne. Das Drehmoment, das auf die Kapsel und etwaigenfalls auch auf den in ihr enthaltenen Stoff ausgeübt wird, wird durch den Ausdruck $A_2 = i_2 - i_1$ gemessen.

Das Zeichen + für A_2 und $A_1 A_2$ gibt Paramagnetismus, — Diamagnetismus an. Das gleiche gilt auch in den Tabellen II bis VIII.

Das Produkt $A_1 . A_2$ ist dann der Kraft F_y proportional. $F_y = k . A_1 . A_2$, wobei k eine Konstante ist.

Um quantitative Messungen ausführen zu können, wurde die Drehwage geeicht. Kennt man nämlich die Suszeptibilität eines Stoffes, so kann die Konstante k berechnet werden, wenn man die Größen $A_1 . A_2$, M, H_x und dH_x/dy mißt. Ganz naturgemäß wurde hier als Eichungsmaterial vielfach destilliertes Wasser verwendet, sowohl weil dieser Stoff in reinem Zustande verhältnismäßig leicht erhaltbar ist, wie auch, weil seine Suszeptibilität sehr genau nach verschiedenen Meßverfahren gemessen ist. Bei 20° können wir $\chi = -(0{,}720 \pm 0{,}001)\,10^{-6}$ für Wasser im Vakuum setzen. Das Ergebnis dieser Messungen findet man in Tab. II.

Tabelle II.

Wasser.

$M = 1{,}1252$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1 A_2 \cdot 10^7$		$A_1 A_2 \cdot 10^7$	$\frac{A_1 \cdot A_2}{M} \cdot \frac{1}{H_x \cdot \frac{dH_x}{dy}}$
		Glasgefäß	H_2O und Glasgefäß	H_2O	
1630	451	+ 4265	+ 373,5	− 3891,5	$4{,}71 \cdot 10^{-10}$
3084	852	+ 12400	− 1598	−13998	$4{,}74 \cdot 10^{-10}$

$$\chi_{H_2O} = K \cdot \frac{A_1 A_2}{M} \cdot \frac{1}{H_x \cdot \frac{dH_x}{dy}} \cdot \quad \text{Hieraus } K = 1580.$$

Da die Messungen hier in Luft ausgeführt wurden, muß man dieses Verhältnis in Rechnung ziehen. Für die Suszeptibilität der Luft wurde $\pm 0{,}027 . 10^{-6}$ gesetzt. Die scheinbare Suszeptibilität des Wassers in Luft wird demnach $-0{,}747 . 10^{-6}$. Dieser Wert wurde bei der Bestimmung von k benutzt. Die Konstante k ist aus der Tab. II ermittelt worden.

In den folgenden Tabellen bezieht sich χ auf Messungen im Vakuum — $\Delta\chi$ — wahrscheinliche Fehler (Sicherungs-

faktor = 2 angesetzt) sind in gewöhnlicher Weise aus den Fehlern in H_x, dH_x/dy usw. berechnet.

Tabelle III.

Tellur.

$M = 2{,}0670$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Te und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Te	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
55	15	+ 1,72	− 0,82	− 2,54	0,233	0,02
171,6	46	+ 20,64	− 10,67	− 31,31	0,299	0,006
366,5	96,5	+ 93,1	− 48,8	− 141,9	0,302	0,002
631	170,5	+258,6	− 164,9	− 423,5	0,296	0,002
894	247,4	+502,0	− 379,0	− 881,0	0,304	0,001

Tabelle IV.

Schwefel.

$M = 1{,}2125$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ S und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ S	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
84,2	22,8	+ 4,52	− 0,83	− 5,35	0,35	0,02
113,5	30,5	+ 9,48	− 1,75	− 11,23	0,408	0,02
203,5	54,3	+ 31,8	− 6,25	− 38,05	0,435	0,007
365,0	96,0	+100,8	− 23,7	−124,5	0,448	0,004
566	152,0	+230,3	− 68,5	−298,8	0,439	0,002
762	209,6	+394,0	− 154,0	−548,0	0,434	0,002

Tabelle V.

Antimon.

$M = 2{,}0765$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Sb und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Sb	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
55,3	15,0	+ 1,94	− 5,08	− 7,02	0,64	0,04
113,5	30,5	+ 8,56	− 23,59	− 32,15	0,704	0,018
235,0	62,5	+ 39,0	− 106,6	− 145,6	0,750	0,009
366,0	96,5	+ 92,05	− 255,0	− 347,05	0,745	0,005
462,0	123,2	+142,5	− 415,0	− 557,5	0,741	0,004

Tabelle VI.

Zink.

$M = 2{,}0005$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Zn und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Zn	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
113,5	30,5	+ 9,48	+ 3,92	− 5,56	0,126	0,006
234,0	62,4	+ 43,6	+ 16,43	− 27,17	0,143	0,002
364,2	95,9	+100,8	+ 38,54	− 62,26	0,137	0,001
565	151,6	+230,3	+ 78,4	−151,9	0,1362	0,0007
761	209,4	+398,0	+113,7	−284,3	0,1371	0,0005

Tabelle VII.

Gold.

$M = 1{,}2599$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Au und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Au	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
55,3	15,0	+ 2,11	+ 1,28	− 0,83	0,124	0,02
84,0	22,8	+ 4,52	+ 2,84	− 1,68	0,110	0,01
171,3	45,8	+ 21,12	+ 13,41	− 7,71	0,122	0,005
266,0	70,5	+ 33,0	+ 51,0	− 18,00	0,119	0,003
365,0	96,0	+ 93,5	+ 58,45	− 35,05	0,124	0,002
565	151,6	+220,5	+124,4	− 96,1	0,139	0,001
761	209,2	+385,8	+207,2	−178,6	0,139	0,0006

Tabelle VIII.

Silber.

$M = 1{,}7112$ g.

H_x	$\frac{dH_x}{dy}$	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Ag und Kapsel	$A_1A_2 \cdot 10^7$ Ag	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$
55,3	15,0	+ 1,99	+ 2,55	+ 0,56	+0,07	0,02
84,0	22,8	+ 4,40	+ 5,69	+ 1,29	+0,07	0,01
141,6	38,5	+ 13,85	+ 19,13	+ 5,28	+0,092	0,004
171,3	45,8	+ 20,52	+ 28,5	+ 7,98	+0,096	0,003
235,0	62,6	+ 39,68	+ 54,5	+14,82	+0,096	0,002
366,0	96,5	+ 92,7	+120,3	+27,6	+0,075	0,001
500,0	133,6	+169,4	+204,0	+34,6	+0,0504	0,0005
564,0	151,6	+215,0	+249,6	+34,6	+0,0401	0,0003
630,0	170,5	+268,0	+295,5	+27,5	+0,0262	0,0002
762,0	209,6	+382,8	+388,0	+ 5,2	+0,0055	0,0009
895,0	247,5	+506,0	+486,0	+ 20,0	+0,0158	0,0008

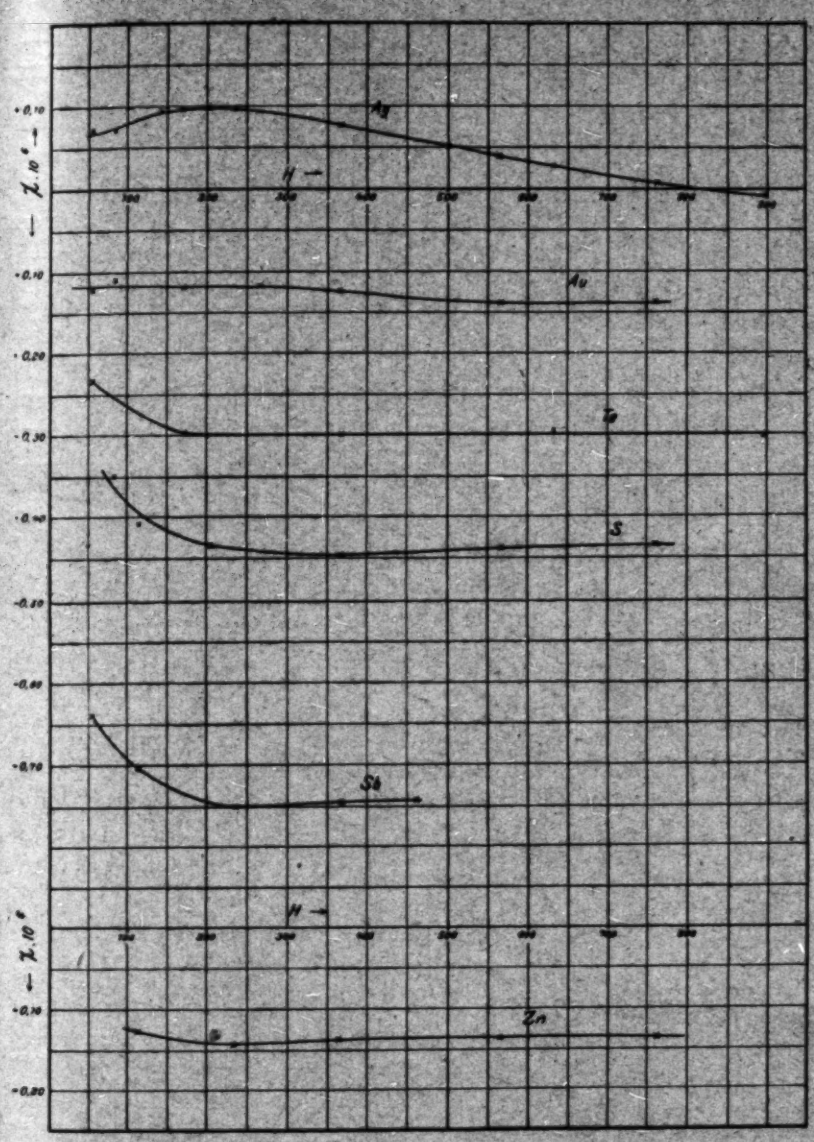


Fig. 5.

Ergebnisse.

Die Suszeptibilität der untersuchten Elemente, mit Ausnahme des Zinks, zeigt eine Feldabhängigkeit bei schwachen Feldwerten. Die Suszeptibilität bei höheren Feldwerten ist durch eine merkliche Konstanz gekennzeichnet, Silber aus-

genommen. Die Suszeptibilität der verschiedenen Elemente scheint konstant bis zu folgenden Feldwerten hinab zu sein:

Für Zink	bis H	100	Gauss
„ Gold	„ H	600	„
„ Antimon	„ H	250	„
„ Tellurium	„ H	200	„
„ Schwefel	wahrscheinlich oberhalb H	600	Gauss.

Das Silber ist paramagnetisch bei schwachen Feldwerten, wird aber diamagnetisch bei Feldwerten oberhalb 800 Gauss. Reines Silber ist gewöhnlich als diamagnetisch angesehen[1]), obwohl auch Paramagnetismus bei Silberproben beobachtet worden ist. Es kann in dieser Verbindung auf Arbeiten von Shaw und Heapes[2]) sowie von Königsberger[3]) hingewiesen werden. Diese Forscher haben jedoch keinen Übergang von Para- zu Diamagnetismus beobachtet. Shaw und Heapes haben überhaupt nur mit äußerst kleinen Feldwerten gearbeitet (H zwischen ~ 2 und ~ 12 Gauss).

In diesem Falle liegt es nahe, die Aufmerksamkeit auf das Vorhandensein fremder Stoffe zu richten, besonders des Eisens. Bei Silber-Eisen-Legierungen werden nämlich diese beiden Metalle nicht miteinander vermischt, und man sollte erwarten, daß das Eisen in ferromagnetischem Zustande auftrete, besonders wenn letzterer Stoff nur in minimalen Mengen vorhanden ist (hier 0,008 Prom.). Ein Maximum der Suszeptibilität sollte man dann, wie Shaw und Heapes bemerken, bei H ca. $= 2$ Gauss erwarten. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die hier angewendete Probe zeigt ein Maximum der Suszeptibilität bei $H = 200$ Gauss.[4])

Es scheint dann nur die Annahme übrig zu bleiben, daß Eisen in paramagnetischem Zustande vorhanden sein müßte, wenn Eisenverunreinigungen die Ursache des Überganges von Para- zu Diamagnetismus sein sollten. Gegen diese Annahme spricht jedoch das Verhältnis, daß keines der chemisch analysierten Elemente sich eisenärmer als Silber erweist, und dennoch zeigen die anderen Elemente nur Diamagnetismus. Weitere Versuche, im besonderen Untersuchungen bei Proben, die minimale zugesetzten Mengen Eisen enthalten, werden

1) K. Honda, l. c.
2) P. E. Shaw and C. Heapes, The Electrican 77. p. 708. 1916.
3) J. Königsberger, Ann. d. Phys. 66. p. 698. 1898.
4) Auch Shaw u. Heapes, l. c.

vielleicht über dieses Verhältnis Aufschluß geben. Solche Untersuchungen habe ich zurzeit vorgenommen. Nach der Theorie von Gans sind jedenfalls die metamagnetischen Erscheinungen theoretisch begründet. Durch Steigerung der Temperatur und des Feldwertes muß es nach dieser Theorie stets möglich sein, die paramagnetischen Körper diamagnetisch zu machen.

Die Suszeptibilität von Sb, Te und S zeigt eine starke Feldabhängigkeit bei schwachen Feldwerten. Eine Konstanz aber bei den kleinsten Feldwerten ließ sich jedoch nicht erkennen. Weitere Versuche, die ich auch mit einer noch empfindlicheren Kraftwage in Angriff genommen habe, werden dieses Verhältnis vielleicht aufklären. Es ist auch meine Absicht, diese Messungen auf möglichst viele Körper (besonders chemische Elemente) auszudehnen.

Die Suszeptibilität des Goldes zeigt eine Feldabhängigkeit, die mit der Theorie von Gans in Übereinstimmung steht (vgl. p. 472). Obgleich der Unterschied zwischen $\chi_{max.}$ und $\chi_{min.}$ zwar gar nicht groß ist, kann der Unterschied sich kaum durch die Ungenauigkeit der Messungen erklären lassen.

Der Theorie nach können in diesem Falle die Hauptträgheitsmomente des Magnetons und die Anzahl der Magnetonen pro Kubikzentimeter berechnet werden.

Sind A und C die beiden Hauptträgheitsmomente des Magnetons, N die Anzahl Magnetone pro Kubikzentimeter, b und h zwei Konstanten $\left(b = \frac{e}{2m}\right.$, wo e/m das Verhältnis der Ladung zu der Masse des Elektrons $\left. h = \frac{3}{2}\frac{1 - C/A}{2 + C/A}\right)$, so ergibt die Theorie für die spezifische Suszeptibilität

$$\chi = - N b^2 \frac{2A + C}{3} [1 + h\,\Omega(\gamma)], \tag{1}$$

wo

$$\Omega(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\gamma\, e^{\gamma^2}\, \Phi(\gamma)} - \frac{1}{\gamma^2} + \frac{2}{3} \tag{2}$$

ist. Hier gibt $\Phi(\gamma)$ das Fehlerintegral

$$\Phi(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma} e^{-\gamma}\, d\gamma \tag{2'}$$

an.

$$\gamma^2 = \frac{H^2 b^2 (A - C)}{2 K T}, \tag{3}$$

wo T die absolute Temperatur, H der Feldwert und K eine Konstante ($k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ in C. G. S.) angeben.

Bezeichnen wir die spezifische Suszeptibilität für unendlich kleine Feldwerte χ_0, also

$$\chi_0 = N b^2 \frac{2A + C}{3} \tag{4}$$

(weil $\Phi(\gamma) = 0$, wenn $\gamma = 0$ ist), so wird

$$\frac{\chi - \chi_0}{\chi_0 h} = \Omega(\gamma). \tag{5}$$

Ferner ist nach (5) und (2)

$$\frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_0} = h\,\Omega(\infty) = \frac{2}{3} h = \frac{1 - C/A}{2 + C/A}. \tag{6}$$

Aus

$$\frac{2}{3} h = \frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_0}, \tag{7}$$

kann h berechnet werden.

Man berechnet A und C aus den Ausdrücken (3), (5) und (6). Die den verschiedenen Werten von H zugehörigen Werte von γ können mit Hilfe der experimentell gefundenen Kurve $\chi - H$ bestimmt werden.

In der Formel (5) sind χ_0 und h bekannt. $\Phi(\gamma)$ kann aus (2) und (2') für verschiedene Werte von γ berechnet werden.

Die Suszeptibilität χ_1 für $\gamma = \gamma_1$ kann dann ebenfalls aus (5) berechnet werden und die entsprechenden Werte von H_1 der experimentell bestimmten Kurve H entnommen werden.

$A - C$ wird dann aus (3), C/A aus (6) berechnet. Hieraus A und C. Wenn A und C bekannt sind, ergibt sich N aus (4). Im vorliegenden Falle ergab sich für Gold $A = 3{,}1 \cdot 10^{-32}$, $C = 1{,}7 \cdot 10^{-32}$ C. G. S. und $N = 4{,}5 \cdot 10^{+10}$, also per Grammmolekül

$$N^1 = 4{,}5 \cdot 10^{10} \cdot 19{,}2 \cdot 197{,}2 = \underline{1{,}7 \cdot 10^{14}}.$$

Wird die Loschmidtsche Zahl $6{,}13 \cdot 10^{23}$ gesetzt, so will das sagen, daß ein Magneton im Golde aus $3{,}65 \cdot 10^{9}$ Atomen besteht.

Kristiania, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1918.

(Eingegangen 31. Juli 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1850.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.

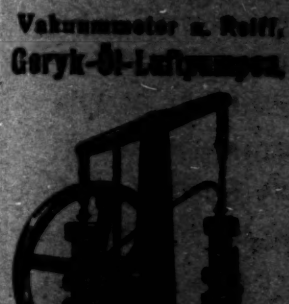
System Gaede, D. R. P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu-Konstruktionen nach Angabe.

Vakummeter n. Rolff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. **Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.**



Alle Arten von Luftpumpen;

Trockene rotierende Luftpumpen,

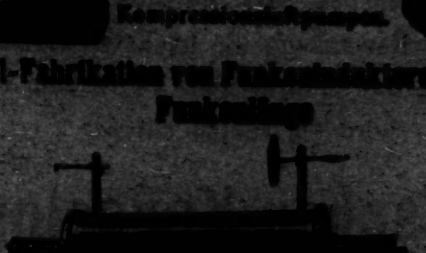
Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Hebeapparate.

Inhalt.

Seite

1. Irene Paranklewicz. Über die lichtpositive und die lichtnegative Photophorese. (Untersucht am Schwefel und Selen) 489
2. A. Landé. Die Randbelegungsmethode zur Lösung von Potential- und Schwingungsproblemen 519
3. W. Schottky. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern 541
4. W. J. de Haas. Die Beugungserscheinungen, welche an einer großen Anzahl unregelmäßig verstreuter Öffnungen oder undurchlässiger Teilchen auftreten 568

Zur Beachtung.

Zu dem Aufsatz Professor Dr. Stenström: „Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra", enthalten in Nr. 21 der „Annalen der Physik", gehört eine Tafel, die bis zur Ausgabe des Heftes nicht mehr rechtzeitig fertiggestellt werden konnte und die daher nachträglich diesem Heft Nr. 23 beigegeben wird.

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichnet genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 6.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 23.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Über die lichtpositive und die lichtnegative Photophorese.*[1]) (*Untersucht am Schwefel und Selen*); *von Irene Pankiewicz.*

Inhalt: Einleitung. — § 1. Größenbestimmung von Schwefelpartikeln aus deren Farbe und Fallgeschwindigkeit. — § 2. Der photophoretische Effekt an Schwefelpartikeln. — § 3. Untersuchung der photophoretischen Wirkung auf Schwefelpartikel bei verschiedenen Drucken. — § 4. Der photophoretische Effekt an Selenpartikeln. — § 5. Quantitative Untersuchung des Effektes: a) lichtpositive Selenmodifikation, b) lichtnegative Selenmodifikation. — § 6. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die vorliegenden Experimente an einzelnen kugelförmigen Selen- und Schwefelpartikeln der Größenordnung $8—60.10^{-6}$ cm Radius bezwecken, nach der von Ehrenhaft angegebenen Methode den dynamischen Effekt des Lichtes auf die Materie einer detaillierten Untersuchung zuzuführen.

Ehrenhaft hat nämlich gezeigt[2]), daß Partikel gewisser Materialien, im Schwerefelde herabfallend oder im elektrischen Felde steigend, von einem stark konzentrierten Lichtstrahle aus ihrer vertikalen Fall- bzw. Steigrichtung in die horizontale Richtung abgelenkt werden. Von diesen werden Schwefelpartikel ausnahmslos der Richtung des einfallenden Lichtstrahles entgegen (lichtnegativ) geführt. Bei gewissen Selenpartikeln tritt eine sehr starke lichtnegative Bewegung auf, bei anderen Selenpartikeln wird unter Umständen auch eine Bewegung vom Lichte weg, d. h. eine lichtpositive Bewegung beobachtet. Ehrenhaft hat festgestellt, daß diese je nach der Materie des bestrahlten Probekörpers anziehende

1) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften auszugsweise mitgeteilt.

2) F. Ehrenhaft, „Zur Physik des Millionstel Zentimeters". Physik. Zeitschr. 18. p. 352. 1917; „Die Photophorese", Ann. d. Phys. 56. p. 81. 1918.

bzw. abstoßende Wirkung des Lichtstrahles von der eingestrahlten Energie und von der bestrahlten wägbaren Materie abhängt, nicht aber von der Art und dem Drucke des die Probekörper umgebenden Gases, daß also die Ursache dieser Bewegungen, die lichtpositive bzw. lichtnegative Kraft eine direkte Wirkung der Strahlung auf die Materie (im Sinne seiner Auseinandersetzungen eine Kraft erster Art) darstellt.

Aufgabe dieser Untersuchung ist es nun, eine detaillierte, quantitative Messung dieser photophoretischen Kräfte am Schwefel und Selen durchzuführen, und einerseits die Abhängigkeit der Intensität und Richtung der photophoretischen Kraft von der Größe bzw. vom Material des betreffenden Probekörpers und von der Intensität des einfallenden Strahles festzustellen, andererseits den zeitlichen Verlauf der Erscheinung und die Abhängigkeit oder Unabhängigkeit derselben vom Drucke des die Probekörper umgebenden Gases zu untersuchen. Hierzu stand mir die Ehrenhaftsche Versuchsanordnung zur Verfügung.

Die experimentelle Bestimmung der Kraft[1]), welche die Strahlung auf die Partikel überträgt, läßt sich nach der Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{v}}{B}$$

auf die Bestimmung der durch diese Kraft $\mathfrak{P}$ hervorgerufenen Fortführungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ des Partikels im reibenden Gase und die Bestimmung des Faktors B, der Beweglichkeit des Probekörpers, d. h. seiner Geschwindigkeit bei der wirkenden Kraft 1, zurückführen.

Es ist also durch die folgenden Versuche:

---

1) Über die Beweglichkeitsbestimmungen vgl. F. Ehrenhaft, l. c. und „Über die Teilbarkeit der Elektrizität." Ann. d. Phys. 56. p. 1. 1918. Die Beweglichkeit B eines Teilchens vom Radius a wird als Funktion des Radius durch die bekannte Widerstandsformel

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{Al}{a}\right] = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{1 \cdot 68\,\frac{l}{a}}{f + 2(1-f)}\right]$$

gegeben, worin μ den Reibungskoeffizienten des umgebenden Gases, l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, A eine Konstante, deren Wert zwischen 0,815 ($f = 0$) und 1,630 ($f = 1$) liegt, bedeuten.

1. Eine Größen- und damit Beweglichkeitsbestimmung der kugelförmigen Probekörper vorzunehmen, und

2. die Fortführungsgeschwindigkeiten derselben im Strahle zu messen.

Damit ist die Intensität der photophoretischen Kräfte quantitativ festgelegt; durch Variierung der Versuchsbedingungen kann nun an ihre weitere Untersuchung geschritten werden.

§ 1. Größenbestimmung von Schwefelpartikeln aus deren Farbe und Fallgeschwindigkeit.[1])

Die Versuche an Schwefelpartikeln sind teils im reinsten trockenen Argon[2]) (Partikel 1—63), teils im Stickstoff (Partikel I—XII) ausgeführt worden.[3]) Zur Herstellung der Probekörper wurde die Methode des Verdampfens der betreffenden Substanz verwendet. Der Dampf kondensiert zu kleinen Kugeln[4]), die sich im Dunkelfelde in einem Kondensator nach dem bekannten Verfahren im Schwere- und im elektrischen Felde behandeln lassen.

In der Größenordnung $8—20 \cdot 10^{-6}$ cm Radius zeigen diese Partikel lebhafte Resonanzfarben, die mit wachsendem Radius der Kügelchen von blauen und grünen über grüngelbe und gelbe Töne in die Eigenfarbe des Schwefels übergehen. Die Fallgeschwindigkeit der blauen Partikel ist die kleinste; dies weist darauf hin, daß diese Kügelchen auch

1) Vgl. I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917.

2) Das Argon aus der Bombe, freundlicherweise von Linde (München-Hellriegelskreuth), zur Verfügung gestellt, das noch 30 Proz. Stickstoff und 0,5 Proz. Sauerstoff enthielt, wurde zur weiteren Reinigung im elektrischen Ofen über Polzeniussche Masse zur Absorption des restlichen Stickstoffes und anderer aktiver Gase, sodann über mehrere Trocknungsvorlagen aus H_2SO_4 und P_2O_5, über elektrische Öfen mit Cu-Spiralen (Bindung von O_2), CuO (Absorption von Wasserstoff), schließlich über glühendes metallisches Ca (Absorption der Reste von Stickstoff) und unmittelbar vor der Apparatur über zwei P_2O_5-Röhren und Vorlagen aus Glaswolle geleitet. Zur Reinigung und Trocknung des Stickstoffes dienten mehrere Vorlagen aus H_2SO_4 und P_2O_5 und elektrische Öfen mit Cu-Spiralen.

3) Die ausführliche Angabe der Protokolle aller Messungen, die den Untersuchungen dieser Arbeit zugrunde liegen, erfolgt in den Berichten der Wiener Akademie der Wissenschaften.

4) Mikrophotographien solcher auf Glasplatten niedergeschlagener Schwefelkügelchen hat F. Ehrenhaft l. c. veröffentlicht.

die kleinsten sein müssen. Die grünen Partikel fallen rascher; sie sind größer. Noch größere Fallgeschwindigkeit zeigen gelbe Teilchen; am raschesten fallen Teilchen, welche die gelblichweiße Eigenfarbe des makroskopischen Schwefels im reflektierten Lichte zeigen.

Zur Feststellung der hier in Frage kommenden Beweglichkeit der Partikel, d. h. zur Bestimmung ihrer Größen nach dem Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetze, wurde zunächst an jedem Partikel im nichtintensiven Teile des Strahles bei gleichzeitiger Beleuchtung des Partikels von beiden Seiten[1]) eine Serie von Fallzeiten gemessen, wobei die Farbe des beobachteten Partikels angegeben wurde; diese Messungen der Fallgeschwindigkeit einzelner Partikel wurden auch bei niedrigeren Gasdrucken durchgeführt.

Um die Größenbestimmung auch auf einem zweiten unabhängigem Wege durchzuführen, wurde aus der Beugungstheorie des Lichtes der Zusammenhang zwischen den Farben des von den Schwefelteilchen zerstreuten Lichtes und den Größen der zerstreuenden Kugeln nach der aus den Entwicklungen von G. Mie[2]) folgenden Beziehung

$$J = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_{1}^{\infty} \frac{|a_\nu|^2 + |p_\nu|^2}{2\nu + 1}$$

berechnet[3]), worin J die Intensität des von der Kugel vom bestimmten Radius a abgebeugten Lichtes der Wellenlänge λ, a_ν und p_ν gewisse, l. c. definierte Funktionen des Argumentes

$$\frac{2\pi a}{\lambda} = \alpha$$

und der für die betreffende Wellenlänge gemessenen optischen Konstanten des Schwefels sind.[4])

Die bereits publizierten Kurven optischer Resonanz von Schwefelpartikeln[5]) wurden einer neuerlichen und genaueren

1) Über die Versuchsanordnung vgl. F. Ehrenhaft, „Die Photophorese", Ann. d. Phys. **56**. p. 81. 1918; ferner vgl. die daselbst publizierte Photographie des konvergenten Strahles.

2) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**. p. 377. 1908.

3) I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917.

4) Die numerischen Werte der Funktionen a_ν und p_ν sowie die Werte der optischen Konstanten des Schwefels sind in den Berichten der Wiener Akademie der Wissenschaften 1918, IIa angegeben worden.

5) I. Parankiewicz, l. c.

Berechnung unterzogen, indem auch für größere Werte des Argumentes a mehrere Punkte bestimmt wurden; dabei stellte sich heraus, daß die Kurven einen komplizierteren Verlauf zeigen als z. B. die der Metallpartikel, da sie mehrere Maxima aufweisen (vgl. Fig. 1).

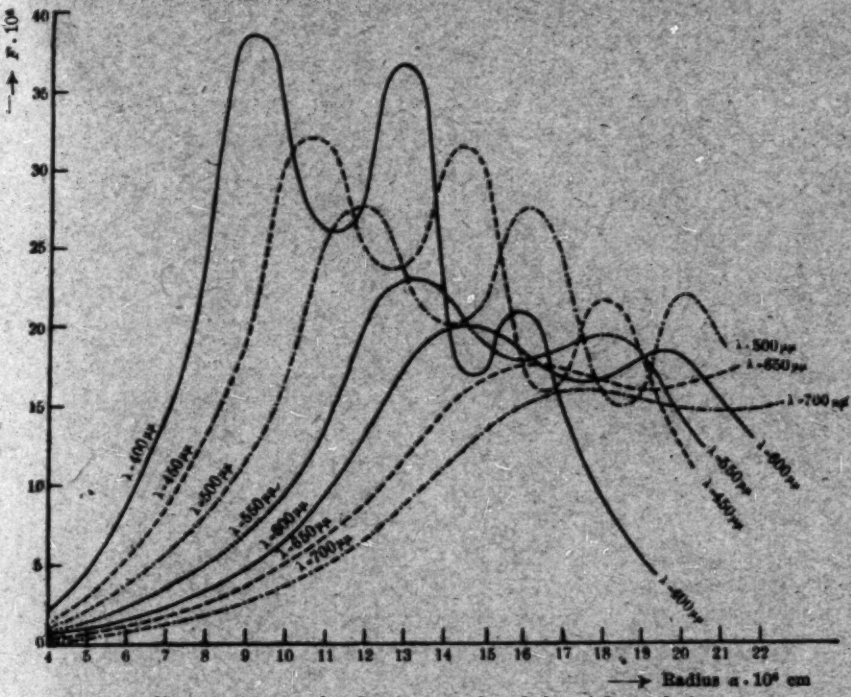


Fig. 1. Optische Resonanz der Schwefelpartikel.

Als Abszissen sind hier die Radien, als Ordinaten eine der Intensität der Gesamtstrahlung proportionale Größe F [vgl. G. Mie, l. c. p. 415, Gl. (86)] aufgetragen.

Naturgemäß zeigen dann auch die Ausstrahlungskurven von Schwefelpartikeln (Fig. 2), auf die es eben bei Bestimmung der Größe des zerstreuenden Körpers aus der Wellenlänge des abgebeugten Lichtes ankommt, gewisse Wellungen, so daß eine Schätzung der von Partikeln bestimmter Größe abgebeugten Farbe aus den Maximis der Kurven nur in erster Näherung durchführbar wäre.

Nun hat inzwischen G. Laski[1]) aus den von der Ver-

1) G. Laski, Physik. Zeitschr. 19. p. 369. 1918.

fasserin berechneten Ausstrahlungskurven der Schwefelpartikel die Wellenlänge der von einem Partikel abgebeugten, physiologisch resultierenden Mischfarbe unter Berücksichtigung der Intensitätsverteilung des eingestrahlten Bogenlampenspektrums mit Hilfe der Theorie der Grundempfindungen festgelegt.

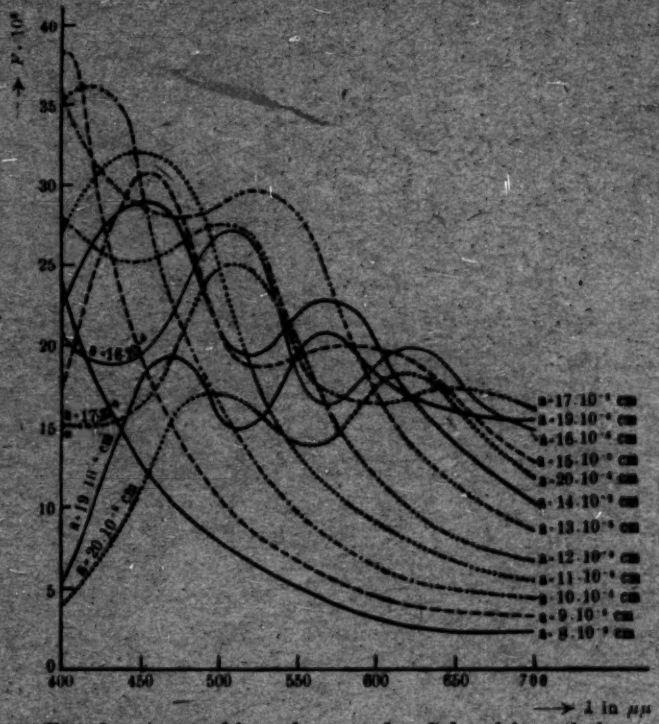


Fig. 2. Ausstrahlungskurven der Schwefelpartikel.

Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich zwischen den Radien der Schwefelkügelchen und den zugehörigen selektiv zerstreuten Farben folgende Zuordnung:

Radius $a \cdot 10^6$ cm	Farbe
8—9	blauviolett
9—11	blau
11—12	blaugrün bis grün
12—13	grüngelb, Übergang zu Gelb
13—15	tiefgelb
15—18	Stich ins Orange
von 18 an	Eigenfarbe des Schwefels

Die so erschlossenen Radien von Schwefelkugeln bestimmter Farbe weichen von meinen ursprünglichen, lediglich aus den

Maximis geschätzten Radien nicht wesentlich ab.[1]) Sie sollen nun zum Vergleich mit den Resultaten des Widerstandsgesetzes herangezogen werden.

Tab. I enthält in den Kolonnen 4 und 5 die nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze aus den Fallgeschwindigkeiten (Kolonne 3) berechneten, in der Kolonne 6 die aus der optischen Theorie resultierenden Radien.[2])

Tabelle I.

Nr. des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec.	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=0$	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=1$	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus der optischen Theorie	Ladungen $\varepsilon \cdot 10^{10}$ elektrostat. Einh.: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=0$	Ladungen $\varepsilon \cdot 10^{10}$ elektrostat. Einh.: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=1$
			Normaler Druck				
19		0,27	8,27	6,06	blau-	+ 0,91	0,35
17		0,29	8,70	6,40	violett	− 0,24	0,09
8	blau	0,30	8,86	6,57	8—9	+ 0,83	0,34
37		0,33	9,42	7,07	blau		
42		0,33	9,42	7,07	9—11	+ 0,42	0,18
9		0,34	9,65	7,25		− 0,31	0,13
29		0,38	10,34	7,87		+ 0,61	0,27
31		0,42	11,02	8,47		+ 1,59	0,73
32	grün	0,42	11,02	8,47	11—12	− 0,76	0,34
25		0,43	11,20	8,62		+ 1,23	0,56
27		0,49	12,16	9,51			
6		0,52	12,62	9,92		− 0,84	0,41
21	grüngelb	0,59	13,65	10,88	12—13	+ 4,55	2,30
3		0,66	14,64	11,80		+ 0,32	0,17
34		0,67	14,77	11,91	13—15	− 0,85	0,45
23	gelb	0,70	15,14	12,28		− 0,96	0,51
12		0,77	16,66	13,12		+ 1,77	0,97
28		1,04	19,20	16,12		+ 5,12	3,03
14	Stich ins	10,6	19,43	16,32	15—18	+ 1,44	0,85
10	Orange	1,08	19,64	16,54		− 4,65	2,77
30		1,16	20,50	17,34			
11		1,19	20,80	17,62		+ 2,12	1,29
4		1,24	21,30	18,12		+ 1,18	0,72
16		1,32	22,12	18,19		+ 8,30	5,19
5		1,36	22,50	19,26		+ 4,38	2,75
15	Eigen-	1,39	22,74	19,52	von 18 an	+ 2,82	1,78
41	farbe	1,45	23,32	20,08		− 6,74	4,30
						− 5,85	3,73
22		1,46	23,42	20,14		+17,80	11,32
						+20,02	14,02

1) Vgl. I. Parankiewicz l. c. p. 569.

2) Die Tabelle enthält auch (Kolonnen 7 u. 8) die den unmittelbar nach der Herstellung ungeladenen Schwefelpartikeln durch ionisierende Wirkung eines Ra-Präparates aufgezwungenen Ladungen.

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr. des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=0$	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=1$	Radien $a \cdot 10^6$ cm: Aus der optischen Theorie	Ladungen $e \cdot 10^{10}$ elektrostat. Einh.: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=0$	Ladungen $e \cdot 10^{10}$ elektrostat. Einh.: Aus dem Widerstandsgesetze für $f=1$
			Normaler Druck				
20	Eigenfarbe	1,46	23,42	20,14	von 18 an		
1		1,68	25,39	22,06		− 4,61	3,03
7		1,97	27,77	24,40		+ 2,11	1,47
36		2,04	28,32	24,92		− 3,87	2,64
39		2,13	29,02	25,62		− 2,51	1,73
35		2,27	30,07	26,64		+10,76	7,49
26		2,31	30,41	26,93		+ 6,72	4,67
18		2,29	30,23	26,80		+ 3,94	2,74
24		2,42	31,20	27,72		+ 6,88	4,85
40		3,44	37,92	34,37		− 5,97	4,45
33		3,90	40,60	37,00		+16,91	12,80
2		4,71	44,97	41,32		+14,16	10,98
38		4,96	46,30	42,62		− 15,35	11,96
			Druck: 496 mm Hg.				
60	blau	0,44	9,86	6,87	9—11		
63	grün	0,52	11,08	7,87	11—12		
59	gelb	0,85	15,36	11,60	13—15	+ 4,08	1,76
61	orange	1,32	20,29	16,08	15—18	+ 7,67	3,83
62		1,37	20,86	16,52		+ 5,98	2,98
						+ 3,15	1,58
						+ 4,37	2,19
			Druck: 354 mm Hg.				
43	blau	0,55	10,02	6,68	9—11		
47	grüngelb	0,81	13,20	9,15	12—13		
44	orange	1,55	20,50	15,38	15—18	− 14,00	5,90
48	Eigenfarbe	3,08	31,65	25,50	von 18 an		
45		7,50	53,50	46,40		+10,75	7,00
						+ 6,82	4,52
46		10,22	63,80	56,40		+12,17	8,42
			Druck: 143 mm Hg.				
53	grün	0,25	11,30	6,55	11—12		
49	grüngelb	0,39	12,20	7,10	12—13	− 2,42	0,48
54	gelb	1,77	15,10	9,10	13—15	+ 0,27	0,06
50	orange	2,32	18,70	11,70	15—18	− 1,98	0,48
52		2,35	18,88	11,80		+ 0,93	0,23
51	Eigenfarbe	4,07	28,45	19,10	von 18 an		
			Druck: 55 mm Hg.				
56	blau	2,48	10,75	5,20	9—11	− 0,19	0,02
55		2,68	11,50	5,75		+ 0,09	0,01
57	grün	3,00	12,65	6,40	11—12	+ 0,23	0,03
58	Eigenfarbe	9,12	31,40	21,70	von 18 an	+ 2,90	0,79
						+ 2,53	0,68
						+ 3,46	0,95

Der experimentelle Tatbestand dieser Beobachtungen ergibt erstens eine einheitliche Zuordnung zwischen den Wellenlängen des von den Partikeln selektiv zerstreuten Lichtes und den Fallgeschwindigkeiten, d. h. den Größen der Partikel, zweitens eine Übereinstimmung der nach dem Widerstandsgesetze ($f = 0$) aus der Fallgeschwindigkeit berechneten Radien (Kolonne 4) mit den Radien, die für Partikel betreffender Farbe aus der optischen Theorie erschlossen werden können (Kolonne 6).

Diese Übereinstimmung beweist im Einklang mit diesbezüglichen Schlüssen meiner früheren Mitteilung, daß das Stokes-Cunninghamsche Gesetz für die Radien der Schwefelpartikel des untersuchten Größenintervalles (auch bei verschiedenen Drucken) zuverlässige Werte liefert.[1])

Tabelle II.

Nummer des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Radius $a \cdot 10^4$ cm			Nummer der Farbe in der Raddeschen Skala
			Aus dem Widerstandsgesetze von Stokes-Cunningham		Aus der optischen Theorie	
			$f = 0$	$f = 1$		
IX	blauviolett	0,37	8,83	6,54	8—9	21 *m*
XII		0,37	8,83	6,54		21 *o*
III	blau	0,46	10,13	7,69	9—11	20 *k*
II		0,49	10,54	8,06		20 *k*
VI		0,52	10,94	8,42		20 *k*
IV	blaugrün	0,56	11,46	8,91	blaugrün bis grün	17 *m*
XI		0,57	11,60	9,00		16 *m*
V		0,58	11,75	9,14		17 *l*
VII	grün	0,62	12,21	9,60	11—12	13 *k*
X		0,63	12,45	9,83		13 *k*
VIII	gelb	0,90	15,40	12,53	13—15	9 *p*
I	orange	1,11	17,43	14,46	15—18	5 *m*

Um diese Schlüsse noch weiter zu erhärten, wurden einige Schwefelpartikel auch im Stickstoff gemessen (Tab. II). Nun haben Argon und Stickstoff merklich verschiedene Rei-

1) Auf diesem Wege konnte ich auch den Gültigkeitsbereich der Cunninghamschen Korrektur des Stokesschen Gesetzes festlegen (l. c. p. 571). Über einen neuerlichen Beweis der Anwendbarkeit dieses Gesetzes vgl. diese Studie, p. 515 und I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 19. p. 280. 1918.

bungskoeffizienten, da der Reibungskoeffizient des Stickstoffs $\mu = 1{,}759 \cdot 10^{-4}$ um ca. 26 Proz. kleiner ist als der Reibungskoeffizient des Argons $\mu = 2{,}219 \cdot 10^{-4}$.

Das optische Bild der Partikel ist in beiden Gasen gleich; die Bewegung derselben im Stickstoff ist aber eine lebhaftere. Die Fallgeschwindigkeit blauer Partikel beträgt z. B. im Stickstoff ca. $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, (Tab. II Kol. 3), im Argon $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, (Tab. I Kol. 3), die der gelben Partikel im Stickstoff $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, im Argon $7{,}0 \cdot 10^{-2}$ cm/sec; sie ist also im Stickstoff um ca. 30 Proz. größer als im Argon. Nichtsdestoweniger ergaben sich für Partikel gleicher Farbe[1]) in beiden Medien gleiche Intervalle der Radiengrößen (vgl. Tab. I, Kolonnen 4 und 5, und Tab. II, Kolonnen 4 und 5), d. h. es ergab sich auch im Stickstoff die Übereinstimmung der Radien aus dem Widerstandsgesetz mit den Radien aus der optischen Theorie (Tab. II, Kolonnen 4 und 6). Diese Tatsachen beweisen einerseits, daß die Größenbestimmung von Schwefelpartikeln aus deren Fallgeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen dasselbe Resultat ergibt, unabhängig davon, in welchem Gase sie durchgeführt wurde, und andererseits bestätigen sie die Schlüsse über die Gültigkeit der Größenbestimmung von Partikeln untersuchter Größenordnung nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze.

§ 2. Der photophoretische Effekt an Schwefelpartikeln.

Beleuchtet man die Schwefelpartikel mit einem stark konzentrierten Strahle, dessen mittlere Energie mehrere hundert Male die Energie der unkonzentrierten Sonnenstrahlung über der Erdatmosphäre übertrifft, so werden sie im Strahle aus ihrer vertikalen Fallrichtung in die horizontale Richtung zum einfallenden Strahle hin abgelenkt.[2])

1) An den im Stickstoff behandelten Partikeln habe ich sofort nach der Messung der Fallgeschwindigkeit die beobachtete Farbe des betreffenden Partikels durch Angabe ihrer Nummer in der Raddeschen Farbenskala (Société stenochromique, Paris, Verlag Otto Radde, Hamburg) festgelegt (Tab. II, Kol. 7). Durch den Vergleich mit den Farben dieser Skala hat sich herausgestellt, daß die kleinsten Partikel, die ich bei früheren Messungen als blau bezeichnete, als blau mit einem Stich ins Violette zu bezeichnen sind.

2) Vgl. F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **18**. p. 362. 1917; „Die Photophorese", Ann. d. Phys. **56**. p. 81. 1918.

Diese horizontale Bewegung tritt bei einer bestimmten Größe der Partikel am intensivsten auf. An den kleinsten blauen Partikeln ist sie sehr schwach; sie wird stärker an größeren grünen und gelben Kügelchen, noch stärker an orangefarbigen Partikeln, am stärksten an weißlichen Schwefelkugeln, die schon außerhalb des Bereiches jener Größen liegen, welche das Licht selektiv zerstreuen, und wird dann wieder allmählich an ganz großen, rasch fallenden, gelblichweißen Teilchen schwächer.

Die horizontale Bewegung aller Partikel ist ferner in der Mitte des stark konzentrierten Strahles am intensivsten; am Rande desselben und in seinen divergenten Teilen werden die Partikel bedeutend weniger beeinflußt.

Diese Energieverteilung im Strahle läßt sich sogar messend nachweisen; denn es gelingt, die Wirkung der Schwere auf ein geladenes Partikel durch die dieser entgegengesetzt gerichtete elektrische Kraft zu kompensieren, die horizontale Bewegung eines auf diese Weise bloß der Wirkung der Strahlung unterworfenen Probekörpers durch das ganze Gesichtsfeld des Mikroskopes zu verfolgen und seine Passagezeiten über gleiche Strecken zwischen den Marken des Okulars zu messen.[1])

In der Fig. 3 sind beispielsweise die bei einer solchen Bewegung am Partikel Nr. 13 gemessenen Zeiten in sec dargestellt. Sie nehmen zunächst bis zu dem intensivsten Teile des Strahles, wo das Partikel die größte Geschwindigkeit erreicht, ab und werden dann infolge immer kleinerer treibender Kraft der Strahlungsenergie und daher kleinerer Geschwindigkeit des Partikels immer größer.[2])

Der Vorgang bei der Messung der Fortführungsgeschwindigkeit an Einzelpartikeln bestimmter Größe war folgender: Nachdem an einem Partikel eine Serie von Fallzeiten in der p. 492 beschriebenen Weise gemessen war, wurde es durch Schließen

---

1) Vgl. F. Ehrenhaft, l. c.

2) Da also die Energie des mittleren Teiles des Strahles bedeutend größer als die der benachbarten Zonen ist, so sind alle Beobachtungen, aus denen Schlüsse gezogen wurden, immer nur in demselben, und zwar immer nur im mittleren Teile des Strahles ausgeführt worden.

des linken Strahles[1]) (mit Hilfe des Sektorenmomentverschlusses) nur der Wirkung des rechten Strahles unterworfen und die Zeit gemessen, welche das Partikel braucht, um im intensiven Teile eine durch den Okularmaßstab meßbare Strecke zu durchlaufen. Durch Schließen des rechten und gleichzeitiges Öffnen des linken Strahles kann man das Partikel zurückbefördern, dann wieder im rechten Strahle zum Passieren derselben Strecke zwingen und auf diese Weise die Zeiten seiner photophoretischen Geschwindigkeit beliebig oft messen.

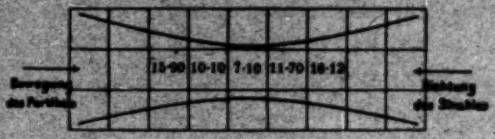


Fig. 3.

Tab. III enthält neben den auf Grund der Messungen von Fallzeiten berechneten Radien der so behandelten Schwefelpartikel, die nach der Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{D}{B}$$

errechneten auf sie wirkenden photophoretischen Kräfte.

Aus den Kolonnen 3, 4 und 6 ist es ersichtlich, daß einem Gange der nach wachsenden Fallgeschwindigkeiten, d. h. nach wachsenden Radien angeordneten Partikel ein Gang der Fortführungsgeschwindigkeiten dieser Partikel im Strahle entspricht, und zwar steigen dieselben mit wachsender Größe der Partikel an, erreichen bei Kugeln von Radien 21—28 . 10^{-6} cm ihr Maximum und fallen bei größeren Teilchen wieder ab. Derselbe Gang ist daher auch in der photophoretischen Kraft zu sehen (Kolonne 8). Die Einwirkung der Strahlung auf die kleinsten blauen Partikel ist am schwächsten, wird an größeren Teilchen grüner und gelber Farbe immer stärker, erreicht die größte Intensität an den gelblichen Partikeln von der Größe $a = 27{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm und wird an ganz großen Kügelchen wieder schwächer, so daß die Teilchen, deren Radien größer als $4 \cdot 10^{-5}$ cm sind, vom Lichte nur in einem mit den hier verwendeten Hilfsmitteln quantitativ nicht mehr meßbaren Grade affiziert werden.

1) Wie dies F. Ehrenhaft, l. c. angegeben hat.

Tabelle III.[1])

Nummer des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Radien $a \cdot 10^8$ cm: Aus dem Widerstandsgesetz $f = 0$	Radien $a \cdot 10^8$ cm: Aus der optischen Theorie	Photophoret. Geschwindigkeit $v_t \cdot 10^3$ cm/sec	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Photophoret. Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v_t}{B} \cdot 10^{11}$ Dyne
42	blau	0,33	9,42	9—11	0,66	4,79	13,75
32	grün	0,42	11,02	11—12	0,88	3,82	23,05
27	grün	0,49	12,16	11—12	0,94	3,32	28,30
21	grüngelb	0,59	13,65	12—13	1,50	2,82	53,20
34	gelb	0,67	14,77	13—15	1,52	2,54	59,80
14	orange	1,06	19,43	15—18	1,70	1,76	96,50
10	orange	1,08	19,64	15—18	1,86	1,74	107,00
30	orange	1,16	20,50	15—18	1,87	1,64	114,10
11	orange	1,19	20,80	15—18	2,01	1,62	125,00
4	Eigenfarbe	1,24	21,30	von 18 an	2,21	1,55	142,60
16	Eigenfarbe	1,32	22,12	von 18 an	2,27	1,49	152,40
22	Eigenfarbe	1,46	23,42	von 18 an	2,23	1,38	161,00
20	Eigenfarbe	1,46	23,42	von 18 an	2,31	1,38	167,40
7	Eigenfarbe	1,97	27,77	von 18 an	2,20	1,12	195,50
39	Eigenfarbe	2,13	29,02	von 18 an	1,85	1,06	174,50
26	Eigenfarbe	2,31	30,14	von 18 an	1,36	1,00	136,00
40	Eigenfarbe	3,44	37,92	von 18 an	0,72	0,77	93,50

§ 3. Untersuchung der photophoretischen Wirkung auf Schwefelpartikel bei verschiedenen Gasdrucken.

Um ein weiteres Urteil über die negative photophoretische Kraft zu gewinnen, wurde nach dem Vorgange von Ehrenhaft (l. c.) die Wirkung des Lichtes auf Schwefelpartikel bei verschiedenen Gasdrucken untersucht.

Da die gleiche Farbe der Partikel ein Kriterium für Gleichheit ihrer Größe und Gleichheit ihrer Beweglichkeit liefert, so wurden die Fortführungsgeschwindigkeiten im Strahle zunächst bei verschiedenen Drucken an verschiedenen Partikeln derselben Farbe gemessen. Die Mittelwerte der so gewonnenen Geschwindigkeiten blauer, grüner, orangefarbiger und gelblichweißer Partikel bei Drucken von 760, 456, 354, 143 und 55 mm Hg geben die den betreffenden Drucken zugehörigen photophoretischen Geschwindigkeiten der Partikel genannter Farbe, d. h. der Partikel eines ganz bestimmten Größenintervalles.

1) Diese Tabelle hat bereits F. Ehrenhaft in seinem Vortrag „Zur Physik des Millionstel Zentimeters", Physik. Zeitschr. 18. p. 352. 1917) publiziert.

Für die den Farben der so behandelten Partikel entnommenen Radien wurden nun nach dem Widerstandsgesetz für die betreffenden Drucke[1]) die Beweglichkeiten B berechnet. Wenn man diese Beweglichkeiten der Partikel bestimmter Farbe als Abszissen und die an Partikeln dieser Farbe bei den zugehörigen Drucken gemessenen Fortführungsgeschwindigkeiten im Strahle als Ordinaten aufträgt (Fig. 4), so erhält man für jede Farbe, d. h. für Partikel gleicher Größe eine

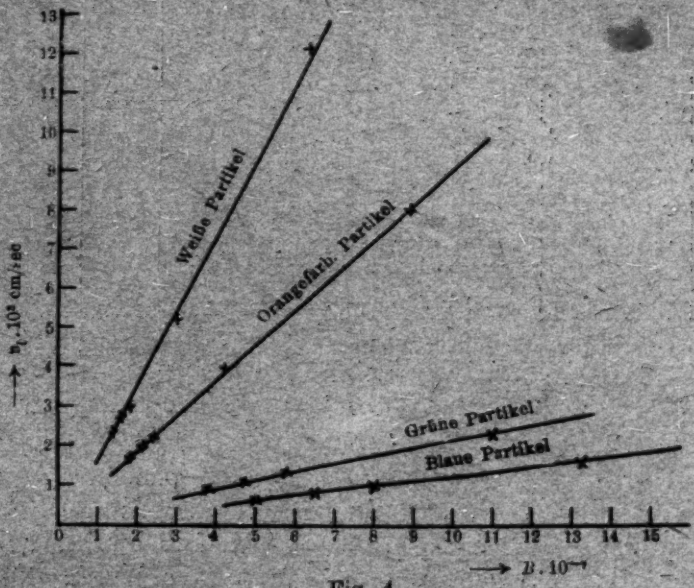


Fig. 4.

Reihe von Punkten, die auf einer durch den Koordinatenanfangspunkt gehenden Geraden liegen.

Physikalisch interpretiert bedeutet dies folgendes: Durch Verminderung des Druckes des umgebenden Gases werden die Fortführungsgeschwindigkeit des Partikels im Strahle und seine Beweglichkeit in demselben Maße vergrößert, d. h. das Verhältnis beider der *Quotient* v/B, *welcher die Größe der photophoretischen Kraft auf die Partikel betreffender Farbe bei*

1) Die mittlere freie Weglänge beim Druck von x mm Hg wurde nach der Beziehung

$$l_x = \frac{l_{760} \cdot x}{760}$$

berechnet.

verschiedenen Drucken angibt, ist konstant und vom Drucke des Gases unabhängig. Tab. IV enthält zahlenmäßig die Resultate dieser Erörterungen.

Tabelle IV.

Druck in mm Hg	Photophoretische Geschwindigkeit $v_1 \cdot 10^2$ cm/sec	Aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze ($f = 0$) berechnete Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Die photophoretische Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v_1}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
Weiße Partikel ($a = 23 \cdot 10^{-6}$ cm)			
760	2,30	1,40	1,70
496	2,68	1,60	1,64
354	2,95	1,80	1,64
143	5,18	3,00	1,73
55	12,00	6,30	1,90
Orange Partikel ($a = 18 \cdot 10^{-6}$ cm)			
760	1,70	1,95	0,87
496	1,97	2,28	0,86
354	2,23	2,65	0,84
143	3,93	4,62	0,85
55	8,08	9,91	0,83
Grüne Partikel ($a = 11 \cdot 10^{-6}$ cm)			
760	0,88	3,79	0,23
496	1,10	4,72	0,23
354	1,29	5,74	0,22
143	2,20	10,98	0,21
55	5,10	25,10	0,21
Blaue Partikel ($a = 9 \cdot 10^{-6}$ cm)			
760	0,60	4,97	0,13
496	0,80	6,48	0,12
354	0,98	7,98	0,12
143	1,57	13,27	0,12
55	4,09	34,25	0,12

Die Konstanz der photophoretischen Kräfte an blauen, grünen und orangefarbigen Schwefelpartikeln ist auf Prozente genau. Es ist begreiflich, daß dies an den gelblichweißen Partikeln in diesem hohen Grade nicht zu erreichen ist; denn bei der Berechnung der Kräfte aus den Mittelwerten der photophoretischen Geschwindigkeiten verschiedener Partikel und aus den den Farben entnommenen Radien werden die Resultate um so genauer, je kleiner das Intervall für die

Radien der Partikel betreffender Farbe ist. Bei kleinen farbigen Schwefelpartikeln ist nun das Intervall der Radien auch wirklich sehr eng; dagegen kann der Radius der gelblichweißen Partikel nicht so präzis angegeben werden, weil die Farbe einen größeren Spielraum für die Größe dieser Partikel zuläßt.[1])

Die Ergebnisse genügen aber schon vollständig, um die Tatsache konstatieren zu lassen, daß die negative Photophorese an den Partikeln gleicher Farbe, d. h. gleicher Größe, konstant und vom Gasdrucke unabhängig ist, daß also infolgedessen die Fortführung der Materie gegen den einfallenden Strahl einer direkten und unmittelbaren Wirkung des Lichtes zugeschrieben werden muß.

§ 4. Der photophoretische Effekt an Selenpartikeln.

Diese Substanz verdient ein besonderes Interesse, erstens, weil ihre Partikel eine außerordentlich starke lichtnegative Bewegung zeigen, und zweitens, weil unter Umständen auch eine Modifikation entstehen kann, die lichtpositive Partikel liefert.[2])

Zur Herstellung der Selenkügelchen wurde das amorphe rote Selen in kleinen Mengen in einem kugelförmig erweiterten Glas- oder Quarzrohre (Durchmesser 2,3 cm) mit der Bunsenflamme bis zur Siedetemperatur erhitzt. Die Substanz schmilzt zu einer grauen Masse, die entweichenden roten Dämpfe kondensieren zu kleinen Kugeln, die, im Dunkelfelde beobachtet, schöne blaue, grüne, gelbe und rote Resonanzfarben und große Empfindlichkeit auf die Wirkung des einfallenden Lichtes zeigen.[3])

---

1) Zur Berechnung der Beweglichkeit dieser Partikel wurde hier nur derjenige Radius gewählt, dem nach der Tab. III, p. 501, die größte Fortführungsgeschwindigkeit entspricht, d. h. $a = 23 \cdot 10^{-6}$ cm.

2) Vgl. F. Ehrenhaft, l. c.

3) Die kleinsten Partikel sind blau, größere zeigen rein spektrales Grün; bei noch größeren läßt sich die ausgeprägte Na-gelbe Farbe konstatieren. Die Orangefarbe ist schon ziemlich verwaschen und geht an größeren Partikeln in die typisch rötlichen Töne der Eigenfarbe des Selens über.

Auch an diesen lichtnegativen Selenkügelchen (das Partikel Nr. 5 war lichtpositiv) wurde in der p. 492 beschriebenen Weise bei den Gasdrucken 760 und 488 mm Hg im Argon eine Größen- und Ladungsbestimmung unternommen (vgl. I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 571. 1917). Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Während sich die Überzahl der Partikel gegen das einfallende Licht bewegt, erscheinen gleich nach der Verdampfung manchmal auch orangerote und rote Partikel, die vom Lichte sehr stark abgestoßen werden. Die systematische Nachforschung

Nummer des Partikels	Beobachtete Farbe	Aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze berechnete Radien $a \cdot 10^4$ cm		Aus d. Stokes-Cunninghamschen Gesetze berechnete Ladungen $e \cdot 10^{10}$ e.st.E.	
		$f = 0$	$f = 1$	$f = 0$	$f = 1$
		Normaler Druck			
3	blau	7,28	5,20	+0,17	0,06
1		7,44	5,35	+0,21	0,08
19		7,57	5,44	+0,22	0,08
18	grün	8,35	6,12	+0,82	0,32
2		8,84	6,52	−0,23	0,09
22		9,08	6,76	−0,08	0,03
9		9,53	7,15	−0,44	0,19
7	grüngelb	12,62	9,92	+0,59	0,28
6	gelb	13,07	10,52	+1,31	0,67
10	orange	14,36	11,54	+0,75	0,39
21		14,82	11,96	+4,62	2,44
				+7,32	3,98
5		14,90	12,02	+3,51	1,85
				+6,02	3,17
4		15,06	12,20	+6,07	3,22
20	rot	15,30	12,42	+2,03	1,09
11		15,97	13,03	+1,62	0,88
8		17,07	14,07	+1,49	0,84
		Druck: 488 mm Hg			
14	blau	7,63	5,09		
17	grün	8,86	6,04	−0,72	0,26
13	grüngelb	11,10	7,90	+0,72	0,26
16	gelb	13,50	9,94	+0,36	0,14
12	orange	14,14	10,52		
15	rot	16,26	12,42	+1,03	0,46

Mit Rücksicht auf spätere Untersuchungen über die Konstanz der photophoretischen Kräfte war es wichtig, die Konstanz der Masse der Selenpartikel festzustellen. Aus vorliegenden Messungen ergab sich z. B. für die Mittelwerte der Fallzeiten am Partikel Nr. 11 $\bar{t}_7^{(1)} = 6{,}99$ Sek., $\bar{t}_6^{(2)} = 6{,}89$; am Partikel Nr. 21 $\bar{t}_{11}^{(1)} = 7{,}91$, $\bar{t}_{14}^{(2)} = 7{,}87$. Die Masse der lichtnegativen Partikel bleibt demnach im Laufe der Beobachtungszeit konstant; dasselbe läßt sich auch über die Masse des lichtpositiven Partikels Nr. 5 aussagen, an welchem der mittlere Fallwert aus den sieben ersten Fallwerten 7,79 Sek., aus den sieben letzten 7,80 Sek. beträgt. Über eine weitere Untersuchung der Konstanz der Masse der lichtpositiven Selenpartikel, vgl. diese Studie, p. 509.)

ergab, daß das Auftreten dieser lichtpositiven Partikel mit der Erwärmungsdauer des Selens im Siederohre bei der Erzeugung der Probekörper zusammenhängt. Zur vorläufigen Orientierung wurden folgende Daten gesammelt: Nach einer kurzen Erwärmung von 6—10 Sek. erscheinen im Kondensator ausschließlich lichtnegative Partikel aller Farben. Wird das Selen jedoch 10—15 Sek. erwärmt, so treten außer den lichtnegativen auch große, sehr rasch fallende, stark glänzende, lichtpositive Partikel von gelben und roten Resonanzfarben auf, deren photophoretische lichtpositive Geschwindigkeit bedeutend größer als die der lichtnegativen Partikel ist. Es wurde ferner konstatiert, daß einige Minuten nach der Erzeugung diese lichtpositive Bewegung verschwindet und daß alle Partikel sich nur gegen das einfallende Licht bewegen.[1])

---

1) Alle Untersuchungen am Selen sind in einem nach p. 491 beschriebener Weise getrockneten Gase ausgeführt worden. Da aber die Eigenschaften des Selens in hohem Grade durch die Feuchtigkeit beeinflußt werden, so habe ich auch folgenden Versuch ausgeführt:

Unmittelbar vor dem Verdampfungsrohre mit Selen wurde eine Flasche mit Wasser eingeschaltet und das Phänomen in feuchter Stickstoffatmosphäre beobachtet. Nach einer längeren Erwärmung des Selens im Siederohre wurden Selenpartikel vom Stickstoffstrom mitgerissen; es ließen sich an denselben wieder alle für das Selen typischen Erscheinungen konstatieren. Die kleinsten blauen und grünen Partikel waren immer lichtnegativ, orangefarbige und rote Partikel sowohl lichtnegativ als auch lichtpositiv. Die Feuchtigkeit beeinflußt also weder das Auftreten beider Arten der Photophorese noch die Abhängigkeit des Entstehens lichtpositiver und lichtnegativer Probekörper von der Erwärmungsdauer des Selens im Rohre; die lichtpositive und lichtnegative Bewegung wird nur merklich schwächer. Die anhaftenden Wasserschichten vergrößern nämlich die Masse des Partikels, d. h. verkleinern seine Beweglichkeit; da man aber berechtigt ist anzunehmen, daß die Kraft des Lichtes nur auf das Selen und nicht auf das Wasser wirkt (Kondensationsprodukte sind nämlich lichtneutral), d. h., daß der Quotient

$$\mathfrak{B} = \frac{v}{B}$$

mit oder ohne Wasserhülle denselben Wert haben muß, so kann man auf diese Weise die Verkleinerung der photophoretischen Geschwindigkeit der Selenpartikel erklären. Als ein weiteres Argument für die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich anführen, daß auch die Farben der Selenpartikel im feuchten Gase weniger intensiv und etwas blasser erscheinen.

Die Feuchtigkeit beeinflußt also nicht das Wesen der Erscheinung, höchstens in einem geringen Grade die Intensität derselben.

§ 5. Quantitative Untersuchung des Effektes.

a) Lichtpositive Selenmodifikation.

Es war daher interessant, einzelne solcher lichtpositiver Selenpartikel einer genaueren Untersuchung zu unterziehen und insbesondere die auf sie im Laufe einer längeren Zeit wirkende Kraft dadurch zu bestimmen, daß die photophoretische Geschwindigkeit an einzelnen größeren Partikeln zu wiederholten Malen in möglichst derselben Zone des Strahles gemessen wurde. Es haben sich an den Partikeln I—III folgende Tatsachen ergeben: Partikel Nr. I wurde 5 Minuten lang behandelt; die Zeiten, in welchen der Probekörper über

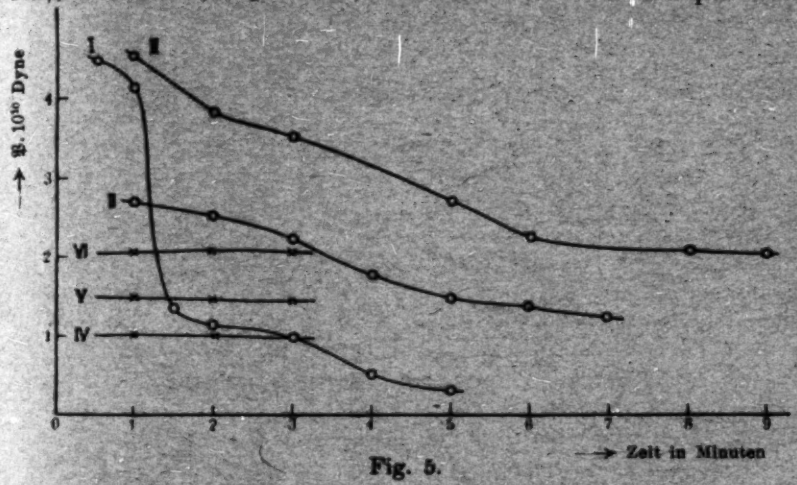


Fig. 5.

die Strecke $11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm vom Lichte gedrückt wurde, nahmen in dieser Beobachtungszeit ständig von 0,98 bis 17,48 Sek. zu. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Partikel im Strahle bewegte, nahm also von $11{,}00 \cdot 10^{-3}$ bis $0{,}67 \cdot 10^{-3}$ cm/sec ab. Um den Verlauf dieser Abnahme genauer feststellen zu können, wurden die photophoretischen Geschwindigkeiten v und die auf das Partikel wirkenden Kräfte

$$\mathfrak{P} = \frac{v}{B}$$

von Minute zu Minute berechnet.[1]) Es ergibt sich folgender Gang dieser Abnahme (vgl. Fig. 5, Kurve I).

1) Zur Berechnung der Beweglichkeit B der Partikel wurde der mittlere Radius der orangefarbigen Selenpartikel $a = 15 \cdot 10^{-6}$ cm verwendet. Die in einzelnen Minuten gemessenen Werte der Fortführungszeiten lassen sich auf dem Registrierstreifen ablesen.

1. Hälfte der 1. Minute	$v_{I_1} = 10{,}93 . 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_{I_1} = 4{,}37 . 10^{-10}$ Dyne
2. „ „ 1. „	$v_{I_2} = 10{,}50$ „ „	$\mathfrak{P}_{I_2} = 4.20$ „ „
1. „ „ 2. „	$v_{II_1} = 3{,}09$ „ „	$\mathfrak{P}_{II_1} = 1{,}24$ „ „
2. „ „ 2. „	$v_{II_2} = 2{,}92$ „ „	$\mathfrak{P}_{II_2} = 1{,}17$ „ „
3. Minute	$v_{III} = 2{,}58$ „ „	$\mathfrak{P}_{III} = 1{,}03$ „ „
4. „	$v_{IV} = 1{,}23$ „ „	$\mathfrak{P}_{IV} = 0{,}49$ „ „
5. „	$v_V = 0{,}67$ „ „	$\mathfrak{P}_V = 0{,}27$ „ „

Die Abnahme der lichtpositiven Kraft

$$\mathfrak{P} = \frac{v}{B}$$

ist also in der angegebenen Beobachtungszeit ganz beträchtlich; denn im Laufe der zweiten Minute fiel sie schon auf den dritten Teil. In folgenden drei Minuten ging die Abnahme weniger intensiv vor sich. Die Kräfte verkleinern sich im großen und ganzen fast regelmäßig um ca. 50 Proz. des Anfangswertes.

Am Partikel Nr. II (in Stickstoff) wird nun die Tatsache bestätigt, daß die Stärke der Reaktion der lichtpositiven Selenpartikel auf die Wirkung der einfallenden Strahlungsenergie eine Funktion der Zeit ist. Die Abnahme der Kraft $\mathfrak{P}$ ist hier aber eine fast lineare, wie die von Minute zu Minute angegebenen Werte der photophoretischen Geschwindigkeiten v und der Kraft $\mathfrak{P}$ (Fig. 5, Kurve II) illustrieren.

$v_1 = 8{,}18 . 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_1 = 2{,}63 . 10^{-10}$ Dyne
$v_2 = 7{,}96$ „ „	$\mathfrak{P}_2 = 2{,}56$ „ „
$v_3 = 6{,}93$ „ „	$\mathfrak{P}_3 = 2{,}23$ „ „
$v_4 = 5{,}47$ „ „	$\mathfrak{P}_4 = 1{,}76$ „ „
$v_5 = 4{,}59$ „ „	$\mathfrak{P}_5 = 1{,}48$ „ „
$v_6 = 4{,}38$ „ „	$\mathfrak{P}_6 = 1{,}41$ „ „
$v^7 = 3{,}76$ „ „	$\mathfrak{P}_7 = 1{,}21$ „ „

Da sich das Bild der lichtpositiven Partikel während dieser Messungen nicht ändert, so war es von vornherein evident, daß es sich hier nur um eine Änderung der Reaktion auf das Licht handeln kann und nicht um irgendein Sekundärphänomen, etwa um Änderung der Beweglichkeit (Abnahme der Masse der Partikel); gleichwohl wurden aber am Partikel Nr. III (in Stickstoff), um die Konstanz seiner Masse feststellen zu können, abwechselnd die Fallzeiten und die Zeiten der Fortführung im Strahle gemessen.

wobei dieser Probekörper durch 10 Min. behandelt wurde. Aus 26 Fallzeiten ergibt sich dessen Radius zu $a = 18{,}18 . 10^{-6}$ cm; aus den ersten 13 Zeiten zu $a = 18{,}20 . 10^{-6}$ cm, aus den letzten 13 zu $a = 18{,}17 . 10^{-6}$ cm. Die Konstanz der Masse dieses Partikels läßt sich aber noch präziser feststellen: aus den ersten drei Fallzeiten im Laufe der zweiten Beobachtungsminute (in der ersten Minute wurde nur die Fortführung im Strahle gemessen) ergibt sich die mittlere Fallgeschwindigkeit $v_f = 2{,}54 . 10^{-3}$ cm/sec, aus den letzten vier Fallzeiten in der achten Minute die mittlere Fallgeschwindigkeit $v_f = 2{,}55 . 10^{-3}$ cm/sec, während die mittlere Fallgeschwindigkeit im Laufe der ganzen Beobachtungszeit $\bar{v}_f = 2{,}55 . 10^{-3}$ cm/sec beträgt. Daraus erhellt, daß die Masse des Partikels auf Promille konstant blieb. Dessenungeachtet nimmt die Reaktionsfähigkeit des Partikels auf den Druck des Strahles stets ab, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht (Fig. 5, Kurve III; die Indizes bedeuten die zugehörigen Minuten):

$v_1 = 10{,}73 . 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_1 = 4{,}46 . 10^{-10}$ Dyne
$v_2 = 9{,}14$ „ „	$\mathfrak{P}_2 = 3{,}80$ „ „
$v_3 = 8{,}54$ „ „	$\mathfrak{P}_3 = 3{,}55$ „ „
$v_5 = 6{,}47$ „ „	$\mathfrak{P}_5 = 2{,}68$ „ „
$v_6 = 5{,}37$ „ „	$\mathfrak{P}_6 = 2{,}23$ „ „
$v_8 = 5{,}16$ „ „	$\mathfrak{P}_8 = 2{,}14$ „ „
$v_9 = 4{,}92$ „ „	$\mathfrak{P}_9 = 2{,}04$ „ „

Diese Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß hier eine Umwandlung der lichtpositiven Selenmodifikation vorliegt. Die Umwandlung geht bei konstanter Zimmertemperatur[1]) vor sich und kann entweder dadurch hervorgerufen werden, daß sich unter dem Einflusse des Lichtes irgendwelche Eigenschaft des Selens ändert, wie dies aus anderen am Selen beobachtbaren physikalischen Erscheinungen bereits bekannt ist, oder dadurch, daß die lichtpositive Selenmodifikation an sich,

---

1) Sämtliche Messungen wurden nach Herstellung des Temperaturgleichgewichtes ausgeführt. Die im Siederohr erzeugten Selenpartikel wurden auf konstante Temperatur dadurch gebracht, daß sie vor dem Kondensator ein längeres, im Wasserbad von Zimmertemperatur eingetauchtes Cu-Rohr passierten.

ohne irgendwelchen äußeren Einfluß, in eine stabilere Modifikation übergeht, die nicht in so hohem Grade lichtpositiv ist. Diesbezüglich möchte ich auf folgende Eigenschaft der graukristallinischen Selenmodifikation hinweisen[1]). Wird das graukristallinische Selen von hoher Temperatur (über 200° C) plötzlich auf Zimmertemperatur abgekühlt, so steigt seine elektrische Leitfähigkeit bis zu einem Maximum an, wird dann immer kleiner und verschwindet nach kurzer Zeit. In dem Zustande der größten Leitfähigkeit besitzt diese Modifikation des Selens die Eigenschaften der Metalle, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß eben diese Modifikation die stark lichtpositiven Partikel liefert, die dann allmählich verschwinden.[2])

Die weitere Erörterung muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten werden; es ist nur sicher, daß hier die Abnahme der positiven photophoretischen Kraft $\mathfrak{P}$ an Selenpartikeln nicht durch äußere Umstände, sondern durch Vorgänge im Inneren der lichtpositiven Partikel hervorgerufen wird.

---

1) Chr. Ries, „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens", p. 13.

2) Die Untersuchungen über das Verhalten der lichtpositiven Selenpartikel erklären nun die p. 506 erwähnte Beobachtung, daß nach einer Zeit von wenigen Minuten die lichtpositiven Partikel im Kondensator verschwinden, während die lichtnegativen Probekörper noch andauernd beobachtbar sind. Dies geht zum Teil auf den Umstand zurück, daß die sich rasch bewegenden lichtpositiven Selenpartikel vom Lichtstrahle wegtransportiert und aus dem Gesichtsfelde rasch verdrängt werden, zum größeren Teile aber auf die Tatsache, daß die Bewegung der lichtpositiven Partikel im Strahle an und für sich abnimmt. An manchen solchen positiven Selenpartikeln habe ich sogar beobachtet, daß ihre Reaktionsfähigkeit auf das Licht nach einer längeren Zeit (ca. 20 Min.) fast vollkommen verschwindet; die lichtpositiven Probekörper sind dann beinahe lichtneutral geworden.

Auch kann man an den im Siederohre noch vorhandenen Selenpartikeln, die erst einige Minuten nach der Erzeugung in den Kondensator gebracht werden, feststellen, daß fast alle Partikel lichtnegativ sind, manche auch lichtneutral, während die lichtpositive Bewegung manchmal ausbleibt oder nur sehr schwach wird.

Diese Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß die Umwandlung der lichtpositiven Selenmodifikation in eine durch das Licht weniger erregbare Modifikation auch an sich ohne Einfluß des Lichtes stattfindet.

b) Lichtnegative Selenmodifikation.

Nach einem ähnlichen Verfahren wie bei Schwefelpartikeln wurden auch an einzelnen lichtnegativen Selenteilchen Messungen von Fallserien und Lichtdruckserien ausgeführt; dabei ergaben sich die folgenden in der Tab. V zusammengestellten Resultate.

Tabelle V.

Nr. des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Nach Stokes-Cunninghamschen Gesetze ($f=0$) berechneter Radius $a \cdot 10^4$ cm	Photophoretische Geschwindigkeit $v_l \cdot 10^3$ cm/sec	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Photophoretische Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v_l}{B} \cdot 10^{12}$ Dyne
3	blau	0,48	7,28	1,12	7,07	15,85
1		0,50	7,44	1,20	6,84	17,54
22	grün	0,67	9,08	2,96	5,06	58,50
9		0,72	9,53	2,14	4,72	45,30
7	gelbgrün	1,12	12,62	3,23	3,15	102,90
6	gelb	1,18	13,07	4,07	3,01	135,20
10	orange	1,38	14,36	6,48	2,65	244,50
20	rot	1,53	15,30	11,72	2,42	484,50
11		1,64	15,97	10,35	2,28	454,00
8		1,83	17,07	5,99	2,09	286,50

Aus dieser ist ersichtlich, daß auch die lichtnegative photophoretische Kraft auf Selenpartikel von der Größe derselben abhängt und ein Maximum der Wirkung bei Kügelchen vom Radius $15—16 \cdot 10^{-6}$ cm besitzt. Sie beträgt für Partikel dieser Größe $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ Dyne, ist also ungefähr sechsmal größer als die auf Schwefelkugeln gleicher Beweglichkeit wirkende Kraft desselben Strahles. Die Intensität des lichtnegativen Effektes hängt demnach bei Probekörpern gleicher Beweglichkeit von den chemisch-physikalischen Eigenschaften derselben ab; sie ist also eine Eigenschaft der Materie.

Um ferner die Abhängigkeit dieser Kräfte von der Zeit feststellen zu können, wurden die lichtnegativen Selenpartikel IV—VI (in Stickstoff, Fig. 5, p. 507) zunächst ebenso wie die lichtpositiven behandelt, d. h. es wurde die zeitliche Konstanz der negativen photophoretischen Kraft an einem und demselben Teilchen durch wiederholte Messung seiner Fortführungsgeschwindigkeit im Strahle untersucht.

An dem orangefarbigen Partikel Nr. VI ergaben sich in einzelnen Minuten folgende Werte der Geschwindigkeiten und der Kraft

$$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{v}}{B}$$

(Fig. 5, Kurve VI; $a = 15 \cdot 10^{-3}$ cm):

$\mathfrak{v}_1 = 6{,}39 \cdot 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_1 = 2{,}05 \cdot 10^{-10}$ Dyne
$\mathfrak{v}_2 = 6{,}57$ „ „	$\mathfrak{P}_2 = 2{,}11$ „ „
$\mathfrak{v}_3 = 6{,}36$ „ „	$\mathfrak{P}_3 = 2{,}05$ „ „

In der ganzen Beobachtungszeit bleibt die gemessene Geschwindigkeit und daher die Kraft $\mathfrak{P}$ vollkommen konstant, während die photophoretische Kraft auf lichtpositive Partikel in gleicher Zeit (wie dies aus Fig. 5 ersichtlich ist) bedeutend abnimmt. Dasselbe bestätigen auch die Beobachtungen an den Partikeln Nr. IV und V.

Partikel Nr. IV (gelb, $a = 13 \cdot 10^{-6}$ cm).

$\mathfrak{v}_1 = 3{,}14 \cdot 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_1 = 1{,}01 \cdot 10^{-10}$ Dyne
$\mathfrak{v}_2 = 3{,}13$ „ „	$\mathfrak{P}_2 = 1{,}01$ „ „
$\mathfrak{v}_3 = 3{,}08$ „ „	$\mathfrak{P}_3 = 0{,}99$ „ „

Partikel Nr. V (orange).

$\mathfrak{v}_1 = 4{,}50 \cdot 10^{-3}$ cm/sec	$\mathfrak{P}_1 = 1{,}45 \cdot 10^{-10}$ Dyne
$\mathfrak{v}_2 = 4{,}24$ „ „	$\mathfrak{P}_2 = 1{,}36$ „ „
$\mathfrak{v}_3 = 4{,}33$ „ „	$\mathfrak{P}_3 = 1{,}39$ „ „

Während also die Reaktionsfähigkeit lichtpositiver Selenpartikel auf das Licht mit der Zeit abnimmt, bleibt die Wirkung auf lichtnegative Selenteilchen konstant; sie ist von der Zeit unabhängig.[1])

Nunmehr erübrigt es, die Untersuchung der Abhängigkeit der photophoretischen Kräfte auf lichtnegative Selenteilchen von der chemischen Beschaffenheit und vom Drucke des die Probekörper umgebenden Gases vorzunehmen.

Um diese Abhängigkeit feststellen zu können, wurden die Selenpartikel im Argon, im Stickstoff und im Wasserstoff untersucht. Schon der qualitative Eindruck läßt erkennen,

1) Bezüglich der Konstanz der Masse der lichtnegativen Selenpartikel verweise ich auf die Anmerkung p. 505.

daß unter sonst gleichen Verhältnissen die Bewegung der Partikel im Stickstoff eine lebhaftere als im Argon, im Wasserstoff wiederum eine bedeutend lebhaftere als im Stickstoff ist. Nun wurden an Partikeln gleicher Farbe in allen drei Gasen die Fallgeschwindigkeiten und die photophoretischen Geschwindigkeiten auch gemessen.[1])

Die Resultate dieser Messungen sollen an folgenden annähernd gleich großen Partikeln besprochen werden:

Nr. des Partikels	Gas	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Radius $a \cdot 10^6$ cm	Photophoret. Geschwindigkeit $v_l \cdot 10^3$ cm/sec	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Photophoret. Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
20	Argon	rot	1,53	15,30	11,72	2,42	4,85
VII	Stickstoff	rot	1,91	15,26	14,37	3,05	4,70
3*	Wasserstoff	rot	5,16	15,15	38,68	8,09	4,78

1) Diese Messungen ergaben an lichtnegativen Selenpartikeln im Wasserstoff folgende Resultate:

Nr. des Partikels	Beobachtete Farbe	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Radius $a \cdot 10^6$ cm	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Photophoret. Geschwindigkeit $v_l \cdot 10^3$ cm/sec	Photophoretische Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
2*	orange	4,07	13,22	9,86	24,08	2,42
1*	orange	4,49	14,14	9,00	26,20	2,91
4*	rot	4,71	14,61	8,84	30,22	3,54
3*	rot	5,16	15,15	8,09	38,68	4,78
5*	rot	6,23	17,58	6,49	30,22	4,66

Der Vergleich mit der Tabelle in der Anmerkung p. 505, mit der Tab. V, p. 511, und mit der Tab. VI, p. 515, lehrt:

1. Daß für orangefarbige und rote Selenpartikel in allen drei Gasen gleiche Intervalle für Radiengrößen resultieren.

2. Daß die Werte der photophoretischen Kräfte auf orangefarbige und rote Partikel in allen drei Medien vollkommen übereinstimmen.

3. Daß sich auch im Wasserstoff ein Maximum der photophoretischen Kräfte an dem Partikel vom Radius $15 \cdot 10^{-6}$ cm ergibt, also am Partikel jener Größe, an welcher schon in Argon (Tab. V) und in Stickstoff (p. 516) die maximale Wirkung des Lichtes konstatiert werden konnte.

Partikel gleicher Farbe haben die größte Fallgeschwindigkeit im Wasserstoff, eine kleinere im Stickstoff, die kleinste im Argon; ihre nach dem Widerstandsgesetze berechneten Radien sind gleich. Denselben Gang wie bei der Fallgeschwindigkeit sieht man auch an den photophoretischen Geschwindigkeiten; ein Partikel bewegt sich im Strahle im Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit, die um 165 Proz. größer ist als die Geschwindigkeit eines gleich großen Probekörpers im Stickstoff, und diese Geschwindigkeit übertrifft die photophoretische Geschwindigkeit im Argon wieder um ca. 20 Proz. Entsprechend verhalten sich auch die Beweglichkeiten der Partikel gleicher Größe. Die photophoretischen Kräfte bleiben aber konstant.

Aus dieser Tatsache muß geschlossen werden, daß auf Partikel gleicher Größe auch in verschiedenen gasförmigen Medien vom Lichte desselben Strahles gleiche Kräfte ausgeübt werden, daß also die photophoretische Kraft vom umgebenden Medium unabhängig ist.

Die Untersuchungen über die Abhängigkeit dieser Kräfte vom *Drucke* des Gases im Kondensator wurden an *einem und demselben* lichtnegativen Selenpartikel bei verschiedenen Drucken, also noch exakter, als dies beim Schwefel ausgeführt worden ist, durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden einzelne Selenteilchen folgendermaßen behandelt: Es wurden zunächst die Fallgeschwindigkeit und die Fortführungszeiten im Strahle an einem Probekörper bei Atmosphärendruck gemessen; sodann wurde an die Kondensatorplatten eine elektrische Spannung angelegt und der Kondensator gleichzeitig mit größter Vorsicht so evakuiert, daß nur eine langsame Strömung der übrigen im Kondensator noch vorhandenen Partikel sichtbar war, während der der Messung unterzogene Probekörper durch Vergrößerung der Wirkung des elektrischen Feldes der Strömung entgegen gezogen wurde. Als der Gasdruck genügend erniedrigt war, wurde die Verbindung mit der Pumpe abgestellt. Im Kondensator befand sich nun das bereits beim Atmosphärendrucke behandelte Partikel, dessen Fallgeschwindigkeit im Schwerefelde und Fortführungsgeschwindigkeit im Strahle jetzt bei einem niedrigeren (am Manometer ablesbaren) Drucke gemessen werden konnte. Bei einigen Partikeln konnte ich solche Messungen sogar bei drei oder vier verschiedenen Gas-

drucken ausführen. So war es möglich, erstens die Größe und damit die Beweglichkeit desselben Partikels aus seinen Fallgeschwindigkeiten bei verschiedenen Drucken nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze zu berechnen, und zweitens aus den bei verschiedenen Drucken gemessenen Fortführungsgeschwindigkeiten desselben Partikels im Strahle und der aus seiner Größe für den betreffenden Druck folgenden Beweglichkeit die photophoretischen Kräfte an einem und demselben Partikel bei verschiedenen Drucken zu bestimmen.

Die Selenpartikel, welche auf diese Art und Weise behandelt worden sind, sind in der Tab. VI zusammengestellt.[1])

Tabelle VI.

Nr. des Partikels	Beobachtete Farbe	Druck in mm Hg	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Nach Stokes-Cunninghamschen Gesetze ($f=0$) berechneter Radius $a \cdot 10^4$ cm	Photophoretische Geschwindigkeit $v_t \cdot 10^3$ cm/sec	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-7}$	Photophoretische Kraft $\mathfrak{P} = \frac{v_t}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
IV*	gelb	760	0,89	10,96	4,59	3,85	1,93
		439			6,24	5,08	1,73
III*	gelb	586	1,23	12,49	4,47	3,59	1,21
		366			5,73	4,59	1,25
II*	orange	760	1,33	14,07	7,33	2,71	2,70
		464			9,22	3,35	2,75
V*	orange	760	1,34	14,14	7,43	2,69	2,76
		550	1,52	14,07	8,74	3,10	2,82
VI*	orange	760	1,38	14,38	8,80	2,63	3,35
		490	1,68	14,47	10,83	3,14	3,45
		439	1,75	14,34	11,70	3,36	3,48
		340	2,00	14,34	13,30	3,85	3,46
I*	orange	760	1,58	15,64	6,78	2,35	2,89
		585	1,80	15,82	7,47	2,56	2,90

1) Die Kolonne 5 der Tab. VI zeigt, daß sich die bei verschiedenen Drucken aus den Fallgeschwindigkeiten nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze ($f=0$) berechneten Radien derselben Partikel auf Prozente konstant ergeben; das Widerstandsgesetz liefert demnach im untersuchten Intervalle der Gasdrucke von 760—340 mm Hg, von letzteren unabhängig, immer dieselben Werte der Radien der gemessenen Partikel. Auf diesem Wege ist also ein neuerlicher Beweis für die Gültigkeit und Anwendbarkeit des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes für die Größenbestimmung der Teilchen in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} cm Radius erbracht worden (vgl. I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 19. p. 280. 1918).

Aus der Kolonne 8 ist ersichtlich, daß die bei verschiedenen Drucken an einem und demselben Partikel gemessenen photophoretischen Kräfte vollkommen konstant, d. h. von dem Drucke des umgebenden Gases unabhängig sind. Ferner ergibt auch diese Untersuchungsweise in Übereinstimmung mit den aus der Tab. V und aus den Resultaten der Untersuchung vom Selen im Wasserstoff (p. 513) gezogenen Schlüssen naturgemäß ein Maximum der lichtnegativen photophoretischen Kraft an Selenpartikeln vom Radius ca. $15 \cdot 10^{-6}$ cm.

Die Untersuchungen der negativen Photophorese an Selenpartikeln, die einesteils auf Messungen der photophoretischen Geschwindigkeit desselben Partikels durch eine längere Zeit bei demselben Drucke, anderenteils auf Behandlung eines und desselben Partikels bei verschiedenen Gasdrucken beruhen, ergeben also den exakten Nachweis der Unabhängigkeit dieser lichtnegativen Kräfte von der Zeit, von der chemischen Beschaffenheit und von dem Drucke der die Probekörper umgebenden Gase.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Ehrenhaft, welcher die lichtpositive und lichtnegative photophoretische Wirkung auf die Materie aufgefunden hat, wurde an durch Verdampfung hergestellten Schwefel- und Selenpartikeln der Größenordnung $8—60 \cdot 10^{-6}$ cm Radius die Abhängigkeit der photophoretischen Kräfte vom Material der Probekörper, von der Größe derselben, von der Zeit, von der Natur und vom Drucke des die Probekörper umgebenden Gases untersucht.

Zur quantitativen Bestimmung der photophoretischen Kräfte ist eine Größenbestimmung der Probekörper (Beweglichkeitsbestimmung) und die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit derselben im Strahle erforderlich. Die letztere wurde nach der von Ehrenhaft angegebenen Methode bestimmt; der Größenbestimmung liegt das Stokes-Cunninghamsche Gesetz zugrunde, da die eigens zu diesem Zwecke an Schwefelpartikeln ausgeführten Untersuchungen und der Vergleich der nach diesem Gesetze aus der Fallgeschwindigkeit resultierenden Radien mit den Ergebnissen der Größenbestimmung nach der Beugungstheorie des Lichtes die An-

wendbarkeit und Gültigkeit dieses Gesetzes erneuert ergaben.

Die photophoretischen Kräfte werden nun auf folgendem Wege untersucht.

1. Die Behandlung von zwei verschiedenen Materialien, Schwefel und Selen, in einem und demselben Medium ermöglichte es, die Intensitäten der photophoretischen Kräfte desselben Strahles auf Partikel verschiedener Materialien und gleicher Beweglichkeit zu vergleichen.

2. Der Zusammenhang zwischen den Fallgeschwindigkeiten (Größen) der Partikel eines Materiales in einem bestimmten Medium und den photophoretischen Geschwindigkeiten derselben Partikel gestattet eine Aussage über die Abhängigkeit der photophoretischen Kraft von der Größe der Partikel.

3. Die Abhängigkeit der photophoretischen Kraft von der Zeit wurde durch wiederholte Messung der photophoretischen Geschwindigkeit eines und desselben Partikels untersucht.

4. Die Ergebnisse der Bestimmung der photophoretischen Wirkung auf gleiche Partikel desselben Materiales in verschiedenen Gasen (Argon, Stickstoff und Wasserstoff) erlaubt den eventuellen Einfluß des umgebenden Mediums auf die photophoretische Kraft festzustellen.

5. Die Abhängigkeit dieser Kraft vom Drucke des umgebenden Gases wurde an Schwefelpartikeln unter Zugrundelegung der Tatsache, daß gleichfarbige Partikel auch gleich groß sind, dadurch untersucht, daß die photophoretischen Kräfte aus den Mittelwerten der bei verschiedenen Drucken gemessenen Fortführungsgeschwindigkeiten verschiedener gleichfarbiger Partikel und aus den den Farben entnommenen Radien der Partikel berechnet wurden. An Selenpartikeln wurde der Nachweis noch exakter geführt, indem an einem und demselben Partikel die photophoretische Geschwindigkeit und die Beweglichkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt wurden.

Diese Untersuchungen über die photophoretischen Kräfte ergaben folgende Resultate:

1. Schwefelpartikel bewegen sich immer zum einfallenden Lichte hin; sie sind lichtnegativ. Selenpartikel sind lichtnegativ oder lichtpositiv, je nach der Erwärmungsdauer des Selens bei Erzeugung der Partikel.

2. Die lichtnegative photophoretische Kraft auf Selenpartikel ist ca. 6mal größer als die Kraft desselben Strahles auf Schwefelpartikel gleicher Beweglichkeit.

3. Die Intensität, mit der Partikel desselben Materiales auf das Licht reagieren, ist von der Größe der Partikel abhängig. Die negative Photophorese weist an Schwefelpartikeln vom Radius $27 \cdot 10^{-6}$ cm, an Selenpartikeln vom Radius $15 \cdot 10^{-6}$ cm eine maximale Wirkung auf.

4. Die photophoretische Kraft auf Schwefel- und lichtnegative Selenpartikel ist von der Zeit unabhängig. Der photophoretische Effekt auf lichtpositive Selenpartikel ist aber eine Funktion der Zeit. Die Reaktionsfähigkeit der lichtpositiven Selenpartikel auf das Licht nimmt mit der Zeit ab, was auf eine auch aus anderen Gebieten der Physik für gewisse Selenmodifikationen bereits bekannte Umwandlung dieser Selenmodifikation in eine scheinbar stabilere, durch die abstoßende Wirkung des Lichtes weniger erregbare, hinweist.

5. Die Größe der photophoretischen Kraft ist weder von der Qualität des umgebenden Gases noch von seinem Drucke abhängig.

6. Die Unabhängigkeit der photophoretischen Kraft vom Drucke und von der chemischen Beschaffenheit des umgebenden Mediums, die Abnahme der lichtpositiven photophoretischen Reaktion der Selenpartikel, die nicht äußeren Umständen, sondern Umwandlungen im Inneren der Partikel zugeschrieben werden muß; ferner die Tatsache, daß Partikel gleicher Beweglichkeit, aber verschiedener Materialien in verschieden hohem Grade von derselben einfallenden Strahlungsenergie beeinflußt werden, bestätigen die Schlußfolgerungen Ehrenhafts und geben zum Teil neue Beweise für die von Ehrenhaft gezogenen Schlüsse, daß es sich sowohl bei den lichtpositiven wie auch bei den lichtnegativen photophoretischen Kräften auf die Materie um Kraftwirkungen erster Art, also um direkte Einwirkung der Strahlung auf die Materie, handelt.

Wien, I. Physik. Institut, Juni 1918.

(Eingegangen 8. Juli 1918.)

2. *Die Randbelegungsmethode zur Lösung von Potential- und Schwingungsproblemen; von A. Landé.*

Inhalt. § 1. Die erste Randwertaufgabe als Influenzproblem. — § 2. Asymptotische Lösung der Integralgleichung für die Belegungsdichte. — § 3. Zweite Darstellung der Näherungsmethode; die Güte der Approximationen. — § 4. Beweis der Konvergenz für die Potentialgleichung. — § 5. Ein anderes Näherungsprinzip; Vergleich mit der Methode von W. Ritz. — § 6. Die Schwingungsgleichung. — § 7. Vergleich mit der Kirchhoffschen Näherung. — Anhang. Beispiel eines Influenz- und eines Beugungsproblems.

Nach dem Greenschen Satz läßt sich die in einem Punkte beobachtete Lichtschwingung auffassen als Überlagerung von Wirkungen, welche von einer beliebigen den Punkt einschließenden Fläche herrühren. Zur Lösung von optischen Beugungsproblemen legt Kirchhoff diese Fläche speziell durch den beugenden Schirm und seine Lücken und nimmt näherungsweise an, daß auf der Schattenseite des Schirmes absolute Dunkelheit herrsche, dagegen auf einer die Lücken überspannenden Fläche die ungestörte Lichtschwingung vorhanden sei, d. i. diejenige Phase und Amplitude, welche sich bei Abwesenheit des Schirmes dort vorfinden würde.

Vom Standpunkt der exakten Theorie ist die Kirchhoffsche Näherung als das erste Glied einer unendlichen Reihe aufzufassen, deren folgende Glieder schrittweise zur Verbesserung der Lösung führen. Eine solche Reihenentwicklung, deren erstes Glied nahe mit der Kirchhoffschen Lösung verwandt ist, und deren Glieder durch einfache Integrationen (Quadraturen) auch in praktischen Fällen hergestellt werden können, soll im folgenden angegeben werden. Ihr entspricht eine analoge Reihe für dasjenige elektrostatische Problem, bei welchem ein leitender Körper in ein gegebenes Feld hineingebracht wird und dasselbe stört. Die exakte Lösung ist im

elektrostatischen wie im optischen Fall eindeutig bestimmt als Lösung eines *Randwertproblems* der Potential- bzw. der Schwingungsgleichung.

§ 1. Die erste Randwertaufgabe als Influenzproblem.

Die Lösung eines Randwertproblems der Potentialgleichung

(a) $$\Delta U = 0$$

und der Schwingungsgleichung

(b) $$\Delta U + U = 0$$

für ein endliches oder unendliches Gebiet mit vorgegebenen Quellen im Innern des Gebiets kann dadurch gewonnen werden, daß man die Randwertaufgabe als Influenzproblem behandelt[1]): $f_1(P)$ sei die in einem Aufpunkt P hervorgerufene Wirkung der vorgegebenen Quellen bei Abwesenheit des störenden Randes, $\overset{(1)}{K}(r_{s^*P})$ die Wirkung einer im Randpunkt s^* angebrachten Einheitsquelle. Sind solche Einheitsquellen $\overset{(1)}{K}$ mit der Dichte $\sigma(s^*)$ über den Rand $\int ds^*$ verteilt, so ist die Gesamtwirkung im Aufpunkt P gleich

(1) $$U(P) = f_1(P) + \int \overset{(1)}{K}(r_{s^*P})\,\sigma(s^*)\,ds^*.$$

Rückt P in einen Randpunkt s hinein, so soll dort die Bedingung

$$U(s) = 0$$

erfüllt sein (erste Randwertaufgabe). Es soll also identisch in jedem Randpunkt s

(1') $$0 = f_1(s) + \int \overset{(1)}{K}(r_{s^*s})\,\sigma(s^*)\,ds^*$$

gelten. Das ist eine Bestimmungsgleichung für die noch unbekannte Belegungsdichte $\sigma(s^*)$. Die Integration erstreckt sich hier wie überall im folgenden über den ganzen Rand s.

Als Einheitsquellen $\overset{(1)}{K}$ gehören zu der Potentialgleichung (a)

(a') $$\begin{cases} \overset{(1)}{K} = \ln \frac{1}{r} & \text{(2-dimensionales Problem)}, \\ \overset{(1)}{K} = \frac{1}{r} & \text{(3-dimensionales Problem)}, \end{cases}$$

1) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials, Kap. 9—10. Leipzig 1887, B. G. Teubner.

zu der Schwingungsgleichung (b) — $H_0^1(r)$ soll die nullte Hankelsche Funktion erster Art bedeuten —

$$(b') \qquad \begin{cases} \overset{(1)}{K} = H_0^1(r) \text{ (2-dimensionales Problem)}, \\ \overset{(1)}{K} = e^{ir}/r \quad \text{(3-dimensionales Problem)}. \end{cases}$$

Diese erfüllen im Falle (a) im Unendlichen die zur Eindeutigkeit der Lösung nötige

Endlichkeitsbedingung

$$(a'') \qquad \begin{cases} \lim\limits_{r=\infty} \overset{(1)}{K} \cdot \dfrac{1}{\ln 1/r} \neq \infty, \\ \lim\limits_{r=\infty} \overset{(1)}{K} \cdot \dfrac{1}{1/r} \quad \neq \infty, \end{cases}$$

bzw. im Fall (b) die

Endlichkeitsbedingung und die *Ausstrahlungsbedingung*[1])

$$(b'') \qquad \begin{cases} \lim\limits_{r=\infty} \overset{(1)}{K} \cdot \sqrt{r} \neq \infty, \quad \lim\limits_{r=\infty} \left(\dfrac{\partial \overset{(1)}{K}}{\partial r} - i \overset{(1)}{K} \right) \sqrt{r} = 0, \\ \lim\limits_{r=\infty} \overset{(1)}{K} \cdot r \quad \neq \infty, \quad \lim\limits_{r=\infty} \left(\dfrac{\partial \overset{(1)}{K}}{\partial r} - i \overset{(1)}{K} \right) r \quad = 0. \end{cases}$$

Wir wenden uns zunächst nur der Behandlung des Potentialproblems (a) zu, wo $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ *reell* ist, und schieben das Schwingungsproblem (b) auf § 6 zurück.

§ 2. Asymptotische Lösung der Integralgleichung für die Belegungsdichte.

Um die unbekannte Belegungsdichte $\sigma(s^*)$ aus der linearen Integralgleichung (1) erster Art mit dem reellen in s, s^* symmetrischen Kern $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$

$$(1') \qquad 0 = f_1(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma(s^*)\,d\,s^*$$

zu bestimmen[2]), bilden wir die „iterierten Kerne"

---

1) A. Sommerfeld, Die Greensche Funktion der Schwingungsgleichung. Jahresber. der Deutschen Math. Ver. 1912, p. 332.

2) Die notwendige und hinreichende Bedingung der Lösbarkeit von (1') nach Picard (Rendiconti di Palermo 29. p. 29—97. 1910) die Kon-

$$(2)\qquad \begin{cases} \overset{(2)}{K}(s\,s^*) = \int \overset{(1)}{K}(s\,s')\,\overset{(1)}{K}(s'\,s^*)\,ds', \\ \overset{(3)}{K}(s\,s^*) = \int \overset{(2)}{K}(s\,s')\,\overset{(1)}{K}(s'\,s^*)\,ds', \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \overset{(p)}{K}(s\,s^*) = \int \overset{(p-1)}{K}(s\,s')\,\overset{(1)}{K}(s'\,s^*)\,ds'. \end{cases}$$

Ferner definieren wir eine Reihe von Funktionen $k_p(s)$:

$$(3)\qquad \begin{cases} k_0(s) = f_1(s), \\ k_1(s) = \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_1(s^*)\,ds^* = \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) k_0(s^*)\,ds^*, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ k_p(s) = \int \overset{(p)}{K}(s\,s^*) f_1(s^*)\,ds^* = \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) k_{p-1}(s^*)\,ds^*, \end{cases}$$

aus denen eine Reihe von Konstanten g_p entspringen:

$$(4)\qquad g_p = \int k_{p'}(s)\,k_{p''}(s)\,ds \qquad (p' + p'' = p),$$

wofür man auch schreiben kann

$$(4')\qquad g_p = \iint \overset{(p)}{K}(s\,s^*) f_1(s) f_1(s^*)\,ds\,ds^*.$$

Unter vorläufiger Zurückstellung von Konvergenzfragen suchen wir nun (1') zu lösen durch den Ansatz

$$(5)\qquad \sigma(s) = a_1 k_0(s) + a_2 k_1(s) + a_3 k_2(s) + \cdots,$$

in welchem die Koeffizienten a unten näher bestimmt werden. Die mit dem $m$ten Glied abgebrochene Reihe

$$(5')\qquad \sigma_m(s^*) = \sum_1^m a_p k_{p-1}(s^*) = \sigma(s^*) - R_m(s^*)$$

soll dann als *angenäherte Lösung* von (1') gelten. Bezeichnen wir mit $f_{m+1}(s)$ das mit dem Rest $R_m(s)$ gebildete Integral

$$(6)\qquad f_{m+1}(s) = -\int R_m(s^*)\,\overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,ds^*,$$

---

vergenz der Reihe $\sum_1^\infty \lambda_n^2 d_n^2$ für die Eigenwerte λ_n und die Entwicklungskoeffizienten $d_n = \int f_1(s)\varphi_n(s)\,ds$ der Reihe $f_1(s) = \sum_1^\infty d_n \varphi_n(s)$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_n(s)$ des Kerns $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ (vgl. § 4).

so geht aus (1′) durch Einsetzung von $\sigma = \sigma_m + R_m$ die Beziehung hervor:

$$f_{m+1}(s) = f_1(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma_m(s^*)\,ds^* \tag{7}$$

oder nach (5′)

$$f_{m+1}(s) = k_0(s) + a_1 k_1(s) + \ldots + a_m k_m(s)\,. \tag{6′}$$

Die m Konstanten $a_1 \ldots a_m$ sollen jetzt so gewählt werden, daß die rechte Seite von (6), welche für $m = \infty$ nach (1′) verschwinden sollte, bereits für das gewählte endliche m möglichst klein ausfällt, genauer so, daß das aus (6′) gebildete Integral

$$I_m = \int |f_{m+1}(s)|^2\,ds \tag{6″}$$

ein *Minimum* wird. Dies wird erreicht, wenn die m partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial I_m}{\partial a_p} = \int 2 f_{m+1}(s) \frac{\partial f_{m+1}(s)}{\partial a_p}\,ds = 2\int f_{m+1}(s)\,k_p(s)\,ds \quad (p = 1, 2, \ldots m) \tag{7}$$

verschwinden, d. h. wenn die m Gleichungen

$$\int k_0 k_p\,ds + a_1 \int k_1 k_p\,ds + \ldots + a_m \int k_m k_p\,ds = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m) \tag{7′}$$

gelten. Mit Hilfe von (4) nehmen diese die Gestalt an:

$$\begin{cases} g_1 + a_1 g_2 + a_2 g_3 + \ldots + a_m g_{m+1} = 0\,, \\ g_2 + a_1 g_3 + a_2 g_4 + \ldots + a_m g_{m+2} = 0\,, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ g_m + a_1 g_{m+1} + a_2 g_{m+2} + \ldots + a_m g_{2m} = 0\,. \end{cases} \tag{7″}$$

Die Lösungen dieses Systems von m linearen inhomogenen Gleichungen nennen wir:

$$\overset{(m)}{a_1}\ \overset{(m)}{a_2}\ \ldots\ \overset{(m)}{a_m}\,.$$

und setzen sie für die vorher unbestimmt gelassenen Koeffizienten $a_1\,a_2 \ldots a_m$ in $\sigma_m(s)$ (5) ein. $\sigma_m(s)$ ist dann diejenige Näherung von $\sigma(s)$, welche bei Heranziehung der m ersten Entwicklungsfunktionen $k_0(s)$, $k_1(s)$, $\ldots$ $k_{m-1}(s)$ das kleinste Fehlerquadrat (6″) ergibt. Nach (7) ist diese Minimaleigenschaft von $f_{m+1}(s)$ identisch mit der Orthogonalität von $f_{m+1}(s)$ auf $k_1(s)$, $\ldots$, $k_m(s)$.

Zum Vergleich mit dem Konvergenzbeweis des § 4 wollen wir die hier gegebene angenäherte Bestimmung von $\sigma(s^*)$ jetzt noch in etwas anderer Form darstellen.

§ 3. **Zweite Darstellung der Näherungsmethode; die Güte der Approximationen.**

Die ursprüngliche Integralgleichung (1') für $\sigma(s^*)$

$$f_1(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma(s^*)\,d\,s^* = 0 \tag{9}$$

lösten wir in *erster Näherung* durch $-l_1 f_1(s)$, wenn wir $-l_1$ statt a_1 schreiben und $f_1(s)$ statt $k_0(s)$ einsetzen (3). Die rechte Seite der Integralgleichung ist dann statt Null gleich $f_2(s)$:

$$f_1(s) - l_1 \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_1(s^*)\,d\,s^* = f_2(s)\,, \qquad \text{d. h.} \tag{9'}$$

$$k_0(s) - l_1\,k_1(s) = f_2(s)\,. \tag{9''}$$

Für diese erste Näherung kann dann l_1 nach dem Prinzip des kleinsten Fehlerquadrats $\int |f_2(s)|^2\,d\,s = \text{Min.}$ bestimmt und $\overset{(1)}{l_1}$ genannt werden.

Um die *zweite Näherung* zu erhalten, setzen wir (5')

$$\sigma(s^*) = -\,l_1 f_1(s^*) + R_1(s^*)$$

in (9) ein und erhalten wegen (9') für $R_1(s^*)$ die Gleichung

$$f_2(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,R_1(s^*)\,d\,s^* = 0\,. \tag{10}$$

Diese hat aber genau die gleiche Form wie die ursprüngliche (9), da in ihr R_1 statt σ als Unbekannte auftritt, während $f_2(s)$ den jetzt als bekannt anzusehenden Wert (9'') hat. Die Lösung von (10) kann daher durch die entsprechende Funktion $-l_2 f_2(s)$ versucht werden. Die rechte Seite von (10) ist dann statt Null gleich $f_3(s)$:

$$f_2(s) - l_2 \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_2(s^*)\,d\,s^* = f_3(s)\,, \qquad \text{d. h.} \tag{10'}$$

$$[k_0(s) - l_1\,k_1(s)] - l_2\,[k_1(s) - l_1\,k_2(s)] = f_3(s)\,,$$

$$k_0(s) - (l_1 + l_2)\,k_1(s) + l_1\,l_2\,k_2(s) = f_3(s)\,. \tag{10''}$$

Für diese zweite Näherung können l_1 und l_2 nach dem Prinzip $\int |f_3(s)|^2\,d\,s = \text{Min.}$ bestimmt und der Größe nach $\overset{(2)}{l_1}$ und $\overset{(2)}{l_2}$ genannt werden.

Um die *dritte Näherung* zu gewinnen, setzt man

$$R_1(s^*) = -\,l_2 f_2(s^*) + R_2(s^*)$$

in (10) ein und erhält wegen (10') für $R_2(s^*)$ die Gleichung

$$f_3(s^*) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,R_2(s^*)\,ds^* = 0\,, \tag{11}$$

deren Lösung auf entsprechende Weise zu erhalten ist.

So gelangt man sukzessive zu den mit (6) übereinstimmenden

Integralgleichungen:	mit den Lösungsansätzen:
$f_1(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma(s^*)\,ds^* = 0$	$\sigma(s) = -l_1 f_1(s) + R_1(s)$,
$f_2(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,R_1(s^*)\,ds^* = 0$	$R_1(s) = -l_2 f_2(s) + R_2(s)$,
$f_3(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,R_2(s^*)\,ds^* = 0$	$R_2(s) = -l_3 f_3(s) + R_3(s)$,
. . . . .	. . . . .

(12)

in welchen die Funktionen:

$$\begin{cases} f_1(s) & = k_0(s) \\ f_2(s) = f_1(s) - l_1 \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_1(s^*)\,ds & = k_0(s) - \overset{(1)}{l_1} k_1(s), \\ f_3(s) = f_2(s) - l_2 \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_2(s^*)\,ds^* & = k_0(s) - (\overset{(2)}{l_1} + \overset{(2)}{l_2}) k_1(s) + \overset{(2)}{l_1}\overset{(2)}{l_2} k_2(s), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{cases} \tag{13}$$

auftreten. $f_{m+1}(s)$ enthält als Koeffizienten der $k_1(s)$ bis $k_m(s)$ die elementaren symmetrischen Funktionen der $\overset{(m)}{l_1}$ bis $\overset{(m)}{l_m}$. Der Vergleich von (13) mit (7') ergibt daher die Beziehungen:

$$\begin{cases} \overset{(1)}{a_1} = -\overset{(1)}{l_1}\,, \\ \overset{(2)}{a_1} = -(\overset{(2)}{l_1} + \overset{(2)}{l_2})\,, \qquad \overset{(2)}{a_2} = \overset{(2)}{l_1}\overset{(2)}{l_2}\,, \\ \overset{(3)}{a_1} = -(\overset{(3)}{l_1} + \overset{(3)}{l_2} + \overset{(3)}{l_3}),\ \overset{(3)}{a_2} = \overset{(3)}{l_1}\overset{(3)}{l_2} + \overset{(3)}{l_1}\overset{(3)}{l_3} + \overset{(3)}{l_2}\overset{(3)}{l_3},\ \overset{(3)}{a_3} = -\overset{(3)}{l_1}\overset{(3)}{l_2}\overset{(3)}{l_3}, \\ \ldots\ldots\ldots \end{cases} \tag{14}$$

Ein Maß für die *Güte der Näherungsmethode* ist die Kleinheit der Quotienten:

$$\frac{\int |f_{m+1}(s)|^2\,ds}{\int |f_m(s)|^2\,ds} = \frac{\int |f_m(s) - l_m \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_m(s^*)\,ds^*|^2\,ds}{\int |f_m(s)|^2\,ds}\,, \tag{15}$$

besonders also die Genauigkeit, mit der die Beziehung

$$f_m(s) - l_m \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*) f_m(s^*)\,ds \sim 0 \tag{15'}$$

für alle Randpunkte s erfüllt ist. Letztere Beziehung würde bei beliebiger Gestalt der Funktion $f_m(s)$ dann zu einer in s identischen *Gleichung* werden, wenn $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ von der Beschaffenheit wäre, daß im $\lim \varepsilon = 0$

$$\begin{cases} \overset{(1)}{K}(s\,s^*) \begin{cases} = \pm\infty & \text{für } s = s^*, \\ = 0 & \text{für } s^* - \varepsilon < s < s^* + \varepsilon, \end{cases} \\ \int_{s^*-\varepsilon}^{s^*+\varepsilon} \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,ds = M \qquad (M \neq \pm\infty, \quad M \neq 0) \end{cases} \tag{16}$$

gilt, l_m wäre dann gleich $\pm 1/M$ zu wählen. In Wirklichkeit ist nun zwar der Kern $\overset{(1)}{K}(s\,s^*) = u_0(r_{s,s^*})$ [vgl. $(a')(b')$] für $s = s^*$ unendlich groß, besitzt aber auch für $s \neq s^*$ von Null verschiedene Werte. Die Güte der Approximationen hängt also zunächst von dem Maße ab, in welchem $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ den Bedingungen (16) ähnlich ist, d. h. von der *Steilheit des Anstiegs* in der Umgebung der Unendlichkeitsstelle $s = s^*$.

Die Beziehung (15') würde aber auch dann zu einer in s identischen *Gleichung* werden, wenn $f_m(s)$ in eine Eigenfunktion des Kerns $\overset{(1)}{K}$ übergeht; l_m hätte man dann gleich dem zugehörigen Eigenwerte λ_m zu wählen. Die Anpassung von $f_m(s)$ an eine solche Eigenfunktion ist aber dadurch ermöglicht, daß $f_m(s)$ nach (13) noch die $m-1$ Konstanten $l_1, l_2, \ldots l_{m-1}$ enthält, und wird automatisch durch das oben angewendete Verfahren des kleinsten Fehlers $\int |f_{m+1}(s)|^2 ds = \text{Min.}$ geleistet.

Für physikalische Zwecke würde es genügen, daß die Funktion $\sigma_m(s^*)$, in die Integralgleichung (1) eingesetzt, dieselbe bis auf einen kleinen, aber endlichen Rest $f_{m+1}(s)$ erfüllt, ohne daß man dabei den Index m allzu groß zu wählen hätte. Für den Fall eines *reellen* Kerns $\overset{(1)}{K}(s\,s^*) = u_0(r_{s,s^*})$, d. h. bei der Potentialgleichung (a), kann überdies die *Konvergenz* unseres

Annäherungsverfahrens gezeigt werden. Die wesentliche Voraussetzung des in § 4 zu gebenden Konvergenzbeweises ist die Entwickelbarkeit der Funktion $f_1(s) = U_1(s)$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_n(s)$ des Kerns auf dem Rande s. Bei dem *komplexen* Kern der Schwingungsgleichung (b) ist andererseits die Approximation dann gut, wenn die Steilheit des Anstiegs von $u_0(r_{ss^*})$ bei $s = s^*$ groß ist; das ist der Fall, wenn das Ausmaß des Randes s viele Wellenlängen beträgt. In diesem Fall kommt bereits die erste Näherung (σ_1 statt σ) der exakten Lösung so nahe wie die von Kirchhoff gegebene Lösung des Beugungsproblems (§ 7), welche ja unter derselben Bedingung kurzer Wellen anzuwenden ist.

§ 4. Beweis der Konvergenz für die Potentialgleichung.

Die reelle in s, s^* symmetrische Funktion $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ hat als Kern der homogenen Integralgleichung zweiter Art

$$\varphi(s) = \lambda \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\varphi(s^*)\,ds^* \tag{17}$$

bei endlicher Ausdehnung des Randes die unendlich vielen Eigenfunktionen $\varphi_n(s)$ und zugehörigen Eigenwerte λ_n als Lösungen. Für die $\varphi_n(s)$ gelten die Beziehungen:

$$\int \varphi_n(s)\,\varphi_m(s)\,ds \begin{cases} = 0 \ (m \neq n), \\ = 1 \ (m = n). \end{cases} \tag{17'}$$

Die Eigenwerte λ_n setzen wir sämtlich als positiv (oder sämtlich als negativ) voraus — eine Annahme, die bei dem Kern $u_0(r_{ss^*})$ der Gleichung (a') erfüllt ist — und ordnen sie der Größe nach:

$$0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 < \cdots \tag{17''}$$

Die iterierten Kerne (2) $\overset{(p)}{K}(s\,s^*)$ besitzen bekanntlich die gleichen Eigenfunktionen $\varphi_n(s)$ wie $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$, aber die Potenzen λ_n^p zu Eigenwerten. Entwickeln wir also $f_1(s)$ nach den Eigenfunktionen in die absolut und gleichmäßig konvergierende Reihe

$$\begin{cases} f_1(s) = k_0(s) = \sum_{n=1}^{\infty} d_n \varphi_n(s) \quad \text{mit} \\ d_n \quad = \int k_0(s)\,\varphi_n(s)\,ds\,, \end{cases} \tag{18}$$

so wird allgemein nach (3):

$$k_q(s) = \sum_{n=1}^{\infty} d_n \varphi_n(s) \frac{1^n}{\lambda_n^q} \tag{18'}$$

und für die Konstanten g_q in den linearen Gleichungen (4) erhält man

$$g_q = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{d_k^2}{\lambda_k^q} . \tag{19}$$

Aus den Eigenwerten λ_n bauen wir jetzt eine Reihe von Konstanten $\overset{(m)}{\alpha}$ auf mit Hilfe der zu (14) analogen Beziehungen:

$$\begin{cases} \overset{(1)}{\alpha_1} = -\lambda_1 , \\ \overset{(2)}{\alpha_1} = -(\lambda_1 + \lambda_2), & \overset{(2)}{\alpha_2} = \lambda_1 \lambda_2 , \\ \overset{(3)}{\alpha_1} = -(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3), & \overset{(3)}{\alpha_2} = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 , \quad \overset{(3)}{\alpha_3} = -\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 , \\ \ldots \ldots \ldots \end{cases} \tag{20}$$

und definieren mit ihrer Hilfe eine Reihe von Polynomen:

$$\begin{cases} \overset{(1)}{\pi}(\lambda) = 1 + \frac{\overset{(1)}{\alpha_1}}{\lambda} , \\ \overset{(2)}{\pi}(\lambda) = 1 + \frac{\overset{(2)}{\alpha_1}}{\lambda} + \frac{\overset{(2)}{\alpha_2}}{\lambda^2} , \\ \ldots \ldots \\ \overset{(m)}{\pi}(\lambda) = 1 + \frac{\overset{(m)}{\alpha_1}}{\lambda} + \ldots + \frac{\overset{(m)}{\alpha_m}}{\lambda^m} . \end{cases} \tag{21}$$

Statt dessen kann man auch schreiben:

$$\overset{(m)}{\pi}(\lambda) = \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda}\right)\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda}\right) \ldots \left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda}\right) \tag{21'}$$

und ersieht daraus, daß wegen (17'')

$$\overset{(m)}{\pi}(\lambda_p) = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m) , \tag{22}$$

$$0 < \overset{(m)}{\pi}(\lambda_q) < 1 \quad (q = m+1, m+2, \ldots) . \tag{22'}$$

Jetzt führen wir eine Folge von Funktionen $\mathfrak{f}(s)$ ein durch die zu (6') analogen Definitionen:

$$\mathfrak{f}_{m+1}(s) = k_0(s) + \overset{(m)}{\alpha_1} k_1(s) + \overset{(m)}{\alpha_2} k_2(s) + \ldots \overset{(m)}{\alpha_m} k_m(s) . \tag{23}$$

Mit Hilfe von (18′) und (21) kann man dafür schreiben:

$$\mathfrak{f}_{m+1}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} d_n \varphi_n(s) \cdot \overset{(m)}{\pi}(\lambda_n) \tag{23′}$$

oder wegen (22):

$$\mathfrak{f}_{m+1}(s) = \sum_{n=m+1}^{\infty} d_n \varphi_n(s) \cdot \overset{(m)}{\pi}(\lambda_n) . \tag{23″}$$

Wegen (22′) wird dann

$$|\mathfrak{f}_{m+1}(s)| \leqq \sum_{n=m+1}^{\infty} |d_n \varphi_n(s)| .$$

Infolge der absoluten und gleichmäßigen Konvergenz der Reihe (18) wird die Summe rechts, falls nur m hinreichend groß genommen wird, kleiner als eine beliebig kleine Größe ε. Damit ist bewiesen, daß $\mathfrak{f}_{m+1}(s)$ mit wachsendem m absolut und gleichmäßig gegen Null konvergiert:

$$|\mathfrak{f}_{m+1}(s)| < \varepsilon . \tag{24}$$

Die in (23) definierten $\mathfrak{f}_{m+1}(s)$ unterscheiden sich aber von den in § 2 benutzten Näherungsfunktionen $f_{m+1}(s)$ nur durch die Koeffizienten $\overset{(m)}{\alpha}_p$ an Stelle der $\overset{(m)}{a}_p$, welche dort durch die Minimalbedingung (7″) bestimmt wurden, während hier die $\overset{(m)}{\alpha}_p$ durch (20) definierbar waren. Es ist also von den beiden Integralen

$$I_m = \int |f_{m+1}(s)|^2 \, ds = \text{Min.},$$

$$J_m = \int |\mathfrak{f}_{m+1}(s)|^2 \, ds$$

das erste kleiner oder höchstens gleich dem zweiten; und da nach (24) J_m beliebig klein wird, gilt dasselbe erst recht von I_m. Es wird also

$$I_m = \int |f_{m+1}(s)|^2 \, ds < \eta , \tag{25}$$

falls m hinreichend groß genommen wird, womit die Konvergenz unserer Näherungsmethode für die Potentialgleichung (reelles $\overset{(1)}{K}$) bewiesen ist.

Anmerkung 1. Während die $\mathfrak{f}_{m+1}(s)$ *gleichmäßig* der Null zustreben, kann dasselbe von den $f_{m+1}(s)$ nicht behauptet

werden. Definiert man analog zu (21) eine Folge von Polynomen $\overset{(m)}{P}(\lambda)$, indem man in (21) die $\overset{(m)}{\alpha}_p$ durch die $\overset{(m)}{a}_p$ (14) ersetzt, also statt (21')

$$\overset{(m)}{P}(\lambda) = \left(1 - \frac{\overset{(m)}{l_1}}{\lambda}\right)\left(1 - \frac{\overset{(m)}{l_2}}{\lambda}\right) \dots \left(1 - \frac{\overset{(m)}{l_m}}{\lambda}\right), \tag{26}$$

so wird analog zu (23')

$$f_{m+1}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} d_n \varphi_n(s) \overset{(m)}{P}(\lambda_n) \tag{26'}$$

und aus (25) folgt dann bei genügend großem m:

$$\sum_{n=1}^{\infty} [d_n \overset{(m)}{P}(\lambda_n)]^2 < \eta .$$

Es können also die Faktoren $d_n \overset{(m)}{P}(\lambda_n)$ von $\varphi_n(s)$ in der Summe $f_{m+1}(s)$ (26') beliebig klein gemacht werden, jedoch folgt daraus *nicht*, daß auch $f_{m+1}(s)$ selbst für jedes s gleichmäßig verkleinert werden kann, obwohl bei nicht zu ausgefallenen physikalischen Randwertproblemen wohl stets neben der gleichmäßigen Konvergenz von $\mathfrak{f}_{m+1}(s)$ auch die von $f_{m+1}(s)$ gegen Null bestehen wird.

Anmerkung 2. Die Koeffizienten $\overset{(m)}{\alpha}_p$ streben wegen (20) mit wachsendem m unendlichen Beträgen zu. Daher wird die Reihe (23) für $\mathfrak{f}_{m+1}(s)$ im $\lim m = \infty$ sinnlos. Mit Benutzung von (20) kann man aber so umordnen:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{f}_{m+1}(s) = k_0 &- \lambda_1 k_1 - \lambda_2 (k_1 + \overset{(1)}{\alpha}_1 k_2) - \dots \\ &- \lambda_m (k_1 + \overset{(m-1)}{\alpha}_1 k_2 + \dots + \overset{(m-1)}{\alpha}_{m-1} k_m), \end{aligned}\right. \tag{27}$$

woraus $\mathfrak{f}_{m+2}(s)$ durch einfache Hinzufügung des Reihengliedes

$$-\lambda_{m+1}(k_1 + \overset{(m)}{\alpha}_1 k_2 + \dots + \overset{(m)}{\alpha}_m k_{m+1}) \tag{27'}$$

hervorgeht. Dadurch hat man die konvergente Reihe

$$\mathfrak{f}_\infty(s) = k_0 - \lambda_1 k_1 - \lambda_2(k_1 + \overset{(1)}{\alpha}_1 k_2) - \lambda_3(k_1 + \overset{(2)}{\alpha}_1 k_2 + \overset{(2)}{\alpha}_2 k_3) - \dots \tag{28}$$

erhalten, welche gleichmäßig für jedes s den Wert Null darstellt.

§ 5. Ein anderes Näherungsprinzip. Vergleich mit der Methode von W. Ritz.

Die obige Näherungsmethode zur Lösung von

$$k_0(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma(s^*)\,ds^* = 0 \tag{1'}$$

läßt sich kurz so zusammenfassen:

Gesucht ist eine Funktion $\sigma_m(s)$, welche das Variationsproblem

$$\int [k_0(s) + \int \overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,\sigma_m(s^*)\,ds^*]^2\,ds = \text{Min.} \tag{7'}$$

erfüllt und aus m Funktionen $k_0(s)$, $k_2(s)$, $\ldots$ $k_{m-1}(s)$ besteht:

$$\sigma_m(s) = \sum_{p=1}^{m} a_p\, k_{p-1}(s). \tag{5'}$$

Das Minimalproblem (7') hat als *„äquivalente Lagrangesche Gleichung"* die Integralgleichung:

$$k_1(s) + \int \overset{(2)}{K}(s\,s^*)\,\sigma(s^*)\,ds^* = 0,$$

welche aus (1') durch *Iteration*, d. h. durch Multiplikation mit $\overset{(1)}{K}(s\,s')\,ds$ und Integration nach ds, hervorgeht. Mit Benutzung der Abkürzungen:

$$\int k_{p'}(s)\,k_{p''}(s)\,ds = g_{p'+p''} \tag{4}$$

geht (7') über in die Minimalaufgabe:

$$\int k_0(s)^2\,ds + 2\sum_{p=1}^{m} a_p\,g_p + \sum_{p=1}^{m}\sum_{q=1}^{m} a_p\,a_q\,g_{p+q} = \text{Min.},$$

deren lösendes Wertsystem $\overset{(m)}{a_1}$, $\ldots$ $\overset{(m)}{a_m}$ aus den m Gleichungen:

$$g_p + \sum_{q=1}^{m} a_q\,g_{p+q} = 0 \quad (p = 1,\ 2,\ \ldots\ m) \tag{7''}$$

zu entnehmen ist. Die Reste $f_{m+1}(s)$ der angenäherten Lösung von (1') erfüllen dabei die Orthogonalitätsrelationen:

$$\int f_{m+1}\,k_p(s)\,ds = 0 \quad (p = 1,\ 2,\ \ldots\ m).$$

Man könnte aber mit demselben Recht $\sigma_m(s)$ aus dem zu (1') als „Lagrangesche Gleichung" äquivalenten Variationsproblem:

(29) $$2\int k_0(s)\sigma_m(s)\,ds + \iint K(ss^*)\sigma_m(s)\sigma_m(s^*)\,ds\,ds^* = \text{Min.}$$

bestimmen, welches durch (4) übergeht in:

$$2\sum_{p=1}^{m} a_p g_{p-1} + \sum_{p=1}^{m}\sum_{q=1}^{m} a_p a_q g_{p+q-1} = \text{Min.}$$

mit den Bestimmungsgleichungen:

(29′) $$g_{p-1} + \sum_{q=1}^{m} a_q g_{p+q-1} = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m)$$

für die $a_1^{(m)}\ a_2^{(m)} \ldots a_m^{(m)}$. In diesem Fall erfüllen die Restfunktionen $f_{m+1}(s)$ die Orthogonalitätsrelationen:

$$\int f_{m+1}(s)\,k_{p-1}(s)\,ds = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m),$$

aus welchen wegen der Entwicklung (6′) folgt:

$$\int f_{m+1}(s) f_p(s)\,ds = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m),$$

so daß jetzt sämtliche Restfunktionen $f_1(s)$, $f_2(s)$, ... aufeinander orthogonal sind.

Damit vergleichen wir eine Methode zur Lösung der Integralgleichung 2. Art:

(30) $$f(s) + \lambda\int K(ss^*)\,\sigma(s^*)\,ds^* - \sigma(s) = 0,$$

welche W. Ritz gegeben hat.[1]) Ritz nimmt m Funktionen $r_1(s), \ldots r_m(s)$, welche den Bedingungen:

(30′) $$\int r_p(s) r_q(s)\,ds = \begin{cases} 0 & (p \neq q) \\ 1 & (p = q) \end{cases}$$

genügen, und führt den Ansatz:

(30″) $$\sigma_m(s) = \sum_{p=1}^{m} a_p r_p(s)$$

in das zu (30) äquivalente Variationsproblem:

(31) $$2\int f(s)\sigma(s)ds + \lambda\iint K(ss^*)\sigma(s)\sigma(s^*)ds\,ds^* - \int\sigma(s)^2\,ds = \text{Min.}$$

ein, welches durch die Abkürzungen:

$$g_{pq} = \iint K(ss^*) r_p(s) r_q(s^*)\,ds\,ds^*, \quad f_p = \int f(s) r_p(s)\,ds$$

1) W. Ritz, Gesammelte Werke p. 197 u. 251, Paris 1911; Journal für reine u. angew. Math. 135. Heft 1. 1908.

übergeht in:

$$2\sum_{p=1}^{m} a_p f_p + \lambda \sum_{p=1}^{m}\sum_{q=1}^{m} a_p a_q g_{pq} - \sum_{p=1}^{m} a_p^2 = \text{Min.}$$

Das zugehörige Wertsystem $\overset{(m)}{a_1} \dots \overset{(m)}{a_m}$ bestimmt sich dann durch die m linearen Gleichungen:

$$(31') \qquad f_p + \lambda \sum_{q=1}^{m} a_q g_{qp} - a_p = 0 \quad (p = 1, 2, \dots m).$$

Beiden Methoden gemeinsam ist, daß die Konstanten $g_{p'+p''}$, bzw. g_{pq} und f_p der linearen Bestimmungsgleichungen (7''), (29'), (31') durch einfache Integrationen (Quadraturen) gegebener Funktionen herzustellen sind. Der Unterschied liegt jedoch darin, daß die Ritzschen Entwicklungsfunktionen $r_p(s)$ (30'') zueinander orthogonal sind (30'), im übrigen aber, mit gewissen Einschränkungen, beliebig gewählt werden können; dagegen waren unsere Entwicklungsfunktionen $k_p(s)$ von vornherein durch (3) bestimmt, aber nicht zueinander orthogonal. Ritz wählt die $r_p(s)$, geleitet durch geometrisch-physikalische Erwägungen, dem betreffenden Spezialproblem angepaßt in der Art, daß die Heranziehung nur *weniger* $r_p(s)$ zur angenäherten Lösung des betreffenden Problems ausreicht. Bei unserer Methode wird letztere Forderung *automatisch* erfüllt. Im Fall eines optischen Beugungsproblems führt bereits der eingliedrige Ansatz $\sigma(s) = \overset{(1)}{a_1} k_0(s)$ zu einer Näherung, welche der Kirchhoffschen Beugungsnäherung entspricht (vgl. § 7).

§ 6. Die Schwingungsgleichung.

Der Konvergenzbeweis des § 4, der die Entwicklung von $f_1(s)$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_n(s)$ des Kerns $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ mit den reellen Eigenwerten λ_n voraussetzte, versagt bei den komplexen Einheitsquellen (b') der Schwingungsgleichung $\Delta U + U = 0$. Nur in einem besonderen Fall läßt sich auch das Randwertproblem der Schwingungsgleichung leicht auf *reelle* influenzierte Randquellen zurückführen, nämlich bei der Beugung an einer *Kugel* bzw. am *Kreiszylinder*. Bedeutet nämlich $\bar{z}$ die zu z konjugiert komplexe Größe, so multipliziere man die zu lösende Integralgleichung (1) mit $\overline{\overset{(1)}{K}(s'\,s)}\,ds$ und integriere nach ds.

Mit Einführung von:

$$(32)\quad F_1(s') = \int f_1(s)\,\overline{\overset{(1)}{K}(s\,s')}\,ds, \qquad \overset{(1)}{K}(s'\,s^*) = \int \overline{\overset{(1)}{K}(s'\,s)}\cdot\overset{(1)}{K}(s\,s^*)\,ds$$

geht dann (1) über in:

$$(32')\qquad 0 = F_1(s') + \int \overset{(1)}{K}(s'\,s^*)\,\sigma(s^*)\,ds^*$$

als Bestimmungsgleichung für $\sigma(s^*)$.

Bei der Kugel und beim Kreiszylinder gibt es aber zu jedem Punkt s' einen zugehörigen Punkt s'' derart, daß:

$$K(s\,s') = K(s^*\,s'') \quad \text{und} \quad K(s\,s'') = K(s^*\,s'), \quad |ds'| = |ds''|.$$

Daher wird:

$$\overline{K(s\,s')}\,K(s'\,s^*) = \overline{K(s^*\,s'')}\,K(s''\,s),$$

$$\int \overline{K(s\,s')}\,K(s'\,s^*)\,ds' = \int \overline{K(s^*\,s'')}\,K(s''\,s)\,ds'',$$

$$\overset{(1)}{K}(s\,s^*) = \overset{(1)}{K}(s^*\,s),$$

also ist $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ *symmetrisch* in s, s^*. Nach (32) wird dann $K(s\,s^*) = \overline{K(s\,s^*)}$, d. h. es ist $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ ein *reeller Kern*. Da $F_1(s)$ in (32') im allgemeinen komplex ist, hat man auch $\sigma(s^*)$ als komplexe Funktion anzusetzen, so daß (32') in zwei *reelle* unabhängige Integralgleichungen für den reellen und für den imaginären Teil von $\sigma(s^*)$ zerfällt. Bestimmt man diese beiden Teile für sich nach der Methode des § 2, so gilt nach § 4 die Konvergenz der vorkommenden Reihen.

Bei anders gestalteten Randflächen bleibt $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ unsymmetrisch und komplex, mit den Methoden des § 4 läßt sich also die Konvergenz der Folge:

$$I_m = \int |f_{m+1}(s)|^2\,ds \quad (m = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots)$$

gegen Null nicht beweisen. Dagegen bleibt auch für den komplexen Kern $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ der Schwingungsgleichung die Darstellung des § 3 mit der dortigen Abschätzung über die Güte der Approximationen bestehen, nur sind alle dort vorkommenden Konstanten $\overset{(m)}{l_p}$ ebenso wie die Funktionen $f_m(s)$, $R_m(s)$ usw. komplex. Zur Bestimmung der Koeffizienten $\overset{(m)}{a_1} \ldots \overset{(m)}{a_m}$ der Reihe

$f_{m+1}(s)$ hat man jetzt das Minimalproblem:

$$I_m = \int |f_{m+1}(s)|^2 \, ds = \int f_{m+1}(s) \, \overline{f_{m+1}(s)} \, ds = \text{Min.}$$

zugrunde zu legen, welches zu den m Gleichungen:

$$\int f_{m+1}(s) \, \overline{k_p s)} \, ds = 0 \quad (p = 1, 2, \ldots m)$$

führt, d. h. zu dem System (vgl. 7″):

$$(33) \quad \int k_0 \bar{k}_p + a_1 \int k_1 \bar{k}_p + \ldots a_m \int k_m \bar{k}_p \, ds \quad (p = 1, 2, \ldots m)$$

mit dem komplexen Lösungssystem $\overset{(m)}{a_1}, \ldots \overset{(m)}{a_m}$. Mit deren Hilfe ist jetzt die komplexe Näherung für $\sigma(s^*)$:

$$\sigma_m(s^*) = \overset{(m)}{a_1} k_0(s) + \overset{(m)}{a_2} k_1(s) + \ldots \overset{(m)}{a_m} k_{m-1}(s)$$

aufzubauen, ohne daß hier die Konvergenz der Reste:

$$\int |f_{m+1}(s)|^2 \, ds$$

gegen Null mit wachsendem m bewiesen werden kann.

§ 7. Vergleich mit der Kirchhoffschen Näherung.

Unsere erste Näherung für die Lösung $U(P)$ des Beugungsproblems ist nahe verwandt mit der Kirchhoffschen Näherung $U_K(P)$:

$$U_K(P) = \frac{1}{4\pi} \int_l \left[f_1(l) \frac{\partial \overset{(1)}{K}(r_{lP})}{\partial n} - \overset{(1)}{K}(r_{lP}) \frac{\partial f_1(l)}{\partial n} \right] dl,$$

in welcher die Integration nicht über den Schirm s, sondern über die Lücken l erstreckt wird. Führt man nämlich in letzterer Gleichung das Integral über die Lücken *und* über den Schirm aus und zieht dafür das Integral über den Schirm allein wieder ab, also:

$$U_K(P) = \int_{l,s} [\,] - \int_s [\,],$$

so ist nach dem Greenschen Satze das erste Integral gleich $f_1(P)$, so daß die Kirchhoffsche Näherung übergeht in:

$$(34) \quad U_K(P) = f_1(P) - \frac{1}{4\pi} \int_s \left[f_1(s) \frac{\partial \overset{(1)}{K}(r_{sP})}{\partial n} - \overset{(1)}{K}(r_{sP}) \frac{\partial f_1(s)}{\partial n} \right] ds,$$

zusammengesetzt aus der ungestörten Erregung $f_1(P)$ und einem über den Schirm s erstreckten Integral.

Damit vergleichen wir unsere nach § 2 gewonnene erste Näherung mit $\sigma_1(s^*) = \overset{(1)}{a_1} f_1(s^*)$ statt $\sigma(s^*)$. Sie heißt nach (1):

$$U(P) = f_1(P) + \overset{(1)}{a_1} \int_s f_1(s)\, \overset{(1)}{K}(r, P)\, ds\,. \tag{35}$$

Bei Kirchhoff tritt also die ungestörte Erregung f_1 als Doppelbelegung und $\partial f_1 / \partial n$ als einfache Belegung auf dem Schirm auf, bei uns nur f_1 als einfache Belegung.

Die Brauchbarkeit unserer Näherungsmethode soll im folgenden an einem Potential- (Influenz-) Problem und an einem Schwingungs- (Beugungs-) Problem rechnerisch verfolgt werden.

Anhang.

1. Beispiel eines Influenzproblems.

Ein grades unendlich glattes Band (Streifen), dessen Erzeugende parallel der z-Achse läuft, schneide die xy-Ebene in der graden Spur s, welche auf der x-Achse von -2 bis $+2$ läuft. Das Band befinde sich in einem homogenen Potentialfeld, dessen ungestörtes Potential f_1 längs s linear ansteigt von dem Wert $U(-2) = -2$ auf $U(+2) = 2$. Dann ist:

$$f_1(s) = s\,, \qquad \overset{(1)}{K}(s\,s^*) = \ln \frac{1}{|s - s^*|}\,, \qquad -2 \leqq s \leqq +2 \tag{36}$$

und die zu lösende Integralgleichung heißt bei der Randbedingung $U(s) \equiv 0$:

$$s + \int_{-2}^{+2} \ln \frac{1}{|s - s^*|}\, \sigma(s^*)\, ds^* = 0\,.$$

Ihre strenge Lösung ist:

$$\sigma_\infty(s) = \frac{1}{\pi} \frac{-s}{\sqrt{(2+s)(2-s)}}, \tag{37}$$

wie auf anderem Wege abgeleitet werden kann. Unsere Näherungsmethode gibt die Reihe:

$$\sigma_m(s)\, ds = \sum_{p=1}^{m} \overset{(m)}{a_p}\, k_{p-1}(s)\, ds\,,$$

deren Koeffizienten $\overset{(m)}{a_p}$ aus (7″) zu berechnen sind. Dazu müssen außer den Funktionen $k_0(s)$, $k_1(s)$, ... auch die Kon-

stanten g_1, g_2 ... hergestellt werden. Die numerische Rechnung gibt folgende Werte (für negative s sind die Vorzeichen umzukehren):

s	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$k_0(s)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$k_1(s)$	0	0,797	1,578	2,327	3,024	3,649	4,171	4,569	4,784	4,719	4,0
$k_2(s)$	0	2,70	5,48	7,93	10,20	12,04	13,40	14,31	14,40	13,70	11,34

$$g_1 = 16, \quad g_2 = 49{,}2, \quad g_3 = 153{,}5, \quad g = 482,$$

$$\begin{cases} a_1^{(1)} = -0{,}325, \\ a_1^{(2)} = -1{,}16, \quad a_2 = 0{,}267, \end{cases} \quad \text{also:} \quad \begin{cases} l_1^{(1)} = 0{,}325, \\ l_1^{(2)} = 0{,}315, \quad l_2^{(2)} = 0{,}845, \end{cases}$$

$$\begin{cases} f_1(s) = k_0(s), \\ f_2(s) = k_0(s) - 0{,}325\, k_1(s), \\ f_3(s) = k_0(s) - 1{,}16\, k_1(s) + 0{,}267\, k_2(s), \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_1(s) = -0{,}325\, k_0(s), \\ \sigma_2(s) = -1{,}16\, k_0(s) + 0{,}267\, k_1(s). \end{cases}$$

s	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$f_1(s)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$f_2(s)$	0	−0,052	−0,096	−0,156	−0,183	−0,185
$f_3(s)$	0	−0,004	0,034	0,018	0,014	−0,018
$-\sigma_1(s)$	0	0,065	0,130	0,195	0,260	0,325
$-\sigma_2(s)$	0	0,019	0,043	0,075	0,121	0,186
$-\sigma_\infty(s)$	0	0,032	0,065	0,100	0,139	0,184

s	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$f_1(s)$	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$f_2(s)$	−0,156	−0,085	0,045	0,267	0,700
$f_3(s)$	−0,062	−0,080	−0,103	−0,012	0,386
$-\sigma_1(s)$	0,390	0,455	0,520	0,585	0,650
$-\sigma_2(s)$	0,278	0,404	0,579	0,828	1,252
$-\sigma_\infty(s)$	0,242	0,311	0,424	0,655	∞

σ_∞ in der letzten Zeile gibt die Werte der theoretischen Lösung (37) wieder. Der Verlauf von $f_1 f_2 f_3 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$ ist aus folgender Fig. 1 ersichtlich. Die Funktionenfolge $f_1(s)$, $f_2(s)$, ... konvergiert offenbar, trotz der scharfen Kante bei $s = \pm 2$,

gleichmäßig gegen den Wert $f_\infty(s) \equiv 0$, die Grenzbedingung wird also mit wachsender Zahl der zur Näherung herangezogenen Funktionen $h_p(s)$ überall gleichmäßig angenähert. Die dazu erforderlichen Belegungsdichten $\sigma_1(s)$, $\sigma_2(s)$, ... konvergieren dagegen nur mit Ausschluß der scharfen Kanten gegen die

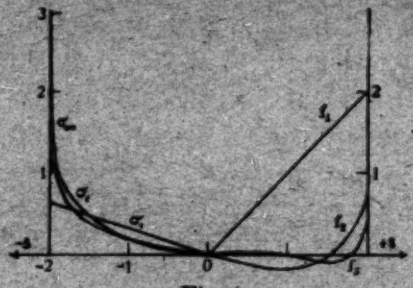


Fig. 1.

theoretische Dichte $\sigma_\infty(s)$. Für die Güte der m-ten Näherung ist aber nicht die Approximation von $\sigma_m(s)$ gegen $\sigma_\infty(s)$, sondern die von:

$$I_m : I_0 = \int f_{m+1}(s)^2 \, ds : \int f_1(s)^2 \, ds$$

gegen den Wert Null maßgebend. Für diese Fehlerquadrate erhält man numerisch:

$$I_0 = 5{,}333\,, \qquad I_1 = 0{,}157\,, \qquad I_2 = 0{,}028\,, \ldots$$

Besonders zu beachten ist, daß die angegebenen numerischen Werte wesentlich auf den drei Annahmen (36) beruhen. Würde das Band etwa die p-fache Breite haben, so kann man die Koordinate $\tau = s/p$ einführen, welche (36) in die Form:

$$f_1 = p\tau\,, \qquad \overset{(1)}{K} = \ln \frac{1}{p|\tau - \tau^*|}\,, \qquad -2 < \tau < +2$$

überführt und wegen $ds = p\,d\tau$ zu der Integralgleichung:

$$\tau + \int_{-2}^{+2} \ln \frac{1}{p|\tau - \tau^*|}\, \sigma(\tau)\, d\tau = 0$$

als Bestimmungsgleichung für $\sigma(\tau)$ führt.

2. Beispiel eines Beugungsproblems.

Als Schwingungsproblem behandeln wir die Beugung einer ebenen, homogenen Welle der Wellenlänge 2π, welche nach der y-Richtung fortschreitet, an einem unendlich glatten graden

Band, dessen Erzeugende parallel der z-Richtung läuft. Die Spur des Bandes in der xy-Ebene sei das Stück der x-Achse $-25 < x < +25$, welches also nur $50 : 2\pi \sim 8$ Wellenlängen breit ist. Wir haben hier bis auf den Faktor $e^{i\nu t}$:

$$(38)\quad f_1(s) = 1, \quad \overset{(1)}{K}(s\,s^*) = H(|s - s^*|), \quad -25 < s < +25,$$

worin $H = \tau + iN$ die aus der nullten Besselschen Funktion J und Neumannschen Funktion N aufgebaute komplexe Hankelsche Zylinderfunktion ist. Bei der Randbedingung $U(s) \equiv 0$ bestimmt sich die komplexe Belegung $\sigma(s^*)$ aus:

$$1 + \int H(|s - s^*|)\,\sigma(s^*)\,ds^* = 0$$

mit der ersten Näherungslösung $\sigma_1(s) = \overset{(1)}{a_1}\,k_0(s)$ und dem zugehörigen Fehler:

$$f_2(s) = k_0(s) + \overset{(1)}{a_1}\,k_1(s).$$

Zerlegt man allgemein die komplexe Größe z in $z^{(r)} + iz^{(i)}$, so wird hier:

$$f_2(s) = f_2^{(r)} + if_2^{(i)}$$
$$= [1 + a_1^{(r)}k_1^{(r)} - a_1^{(i)}k_1^{(i)}] + i[a_1^{(r)}k_1^{(i)} + a_1^{(i)}k_1^{(r)}].$$

a_1 ist zu bestimmen aus (33):

$$\int k_0\,\bar{k}_1\,ds + a_1\int k_1\,\bar{k}_1\,ds = 0.$$

Darin ist:

$$k_0^{(r)}(s) = 1, \qquad k_0^{(i)}(s) = 0,$$

$$k_1^{(r)}(s) = \int_{-25}^{25} J(|s - s^*|)\,ds^*, \qquad k_1^{(i)}(s) = \int_{-25}^{25} N(|s - s^*|)\,ds^*.$$

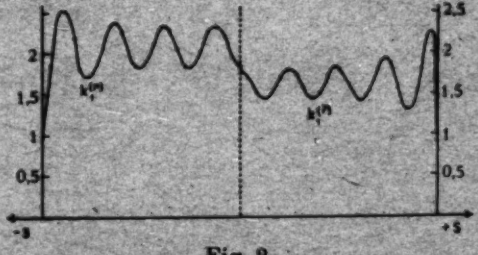


Fig. 2.

Aus dem bekannten und tabulierten Verlauf von J und N erhält man die in vorstehender Fig. 2 abgebildeten Funktionen $k_1^{(r)}$ und $k_1^{(i)}$, aus welchen sich numerisch mit:

$$a_1 = -0{,}301 - i \cdot 0{,}234$$

die abgebildete Restfunktion (Fig. 3) $f_2(s) = f_2^{(r)} + i f_2^{(i)}$ ergibt.

Fig. 3.

Das Fehlerquadrat $J_0 = \int |f_1|^2 ds = 50$ wird auf:

$$J_1 = \int |f_2(s)|^2 ds = 0{,}818$$

herabgedrückt. Ein noch günstigeres Resultat als dieses Verhältnis 0,818 : 50 würde die erste Näherung geben, wenn das Band *viele* (statt nur 8) Wellenlängen breit genommen wäre. Da nämlich dann die Funktion $\overset{(1)}{K}(s\,s^*)$ von dem Wert ∞ bei $s = s^*$ relativ viel schneller auf kleine Beträge herabsinken würde, wären die Bedingungen (16) § 3 für gute Konvergenz viel besser erfüllt. Auch die Kirchhoffsche Beugungstheorie, welche unserer ersten Näherung entspricht, gilt ja nur für Schirme und Öffnungen, welche *viele* Wellenlängen Ausmaß besitzen.

(Eingegangen 4. Juli 1918.)

3. *Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern;* *von W. Schottky.*

Durch Hintereinanderschalten von Glühkathodenverstärkern ist es in den letzten Jahren gelungen, Wechselströme von äußerst geringer Amplitude wahrnehmbar und meßbar zu machen. Viele technische Probleme haben dadurch eine ruckweise Förderung erfahren, aber auch dem Forscher scheint sich ein neues Gebiet zu erschließen; die Verstärkerschaltungen haben für elektrische Untersuchungen sicher dieselbe Bedeutung wie in der Optik das Mikroskop. Da sich bisher noch keine deutliche Grenze für die erreichbare Verstärkung gezeigt hat, konnte man hoffen, durch genügenden Schutz störungsfreie Aufstellung usw. hier sozusagen bis zum unendlich Kleinen vorzudringen; der Traum vom „Gras wachsen hören" stellte sich wieder einmal recht greifbar der Menschheit dar.

Absicht der folgenden Zeilen ist, gewisse unüberschreitbare Grenzen für die Verstärkung mit Glühkathoden- und Gasentladungsröhren nachzuweisen. Das erste unüberwindliche Hindernis ist merkwürdigerweise durch die Größe des Elementarquantums der Elektrizität gegeben. Die Wärmebewegung der Elektrizität bildet eine weitere Grenze; diese scheint aber in den meisten Fällen höher zu liegen als die andere. Doch schicken wir die Untersuchung dieser Erscheinung als der einfacheren und bekannteren unserer Hauptbetrachtung voraus.

I. Teil. Der Wärmeeffekt.

Wir betrachten einen metallischen Leiter mit verteilter Selbstinduktion und Kapazität, z. B. eine Drahtspule. Ein solches Gebilde ist bekanntlich verschiedener Eigenschwingungen fähig, d. h. es existieren verschiedene Schwingungsvorgänge, die durch einen Strom J, eine Selbstinduktion L,

eine Elektrizitätsmenge e und eine Kapazität C charakterisiert sind und bei denen die Teilenergie

$$E = \frac{1}{2} L J^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{C} e^2$$

von allen übrigen Vorgängen unabhängig ist. Außerdem gilt noch die Beziehung

$$J = \frac{de}{dt}.$$

Im Falle eines einfachen elektrischen Schwingungskreises, bestehend aus Selbstinduktion und Kapazität, haben hierbei die Größen J, e, C, L die bekannte einfache Bedeutung; bei komplizierteren Eigenschwingungen bleibt wenigstens eine formale Analogie bestehen.

Sei nun unser elektrisches Gebilde allen Einwirkungen von außen entzogen; alle Eigenschwingungen seien infolge der Widerstandsdämpfung abgeklungen. Es ist dann thermisches Gleichgewicht erreicht; die gesamte vorhandene Wärmeenergie verteilt sich nach bestimmten Gesetzen auf die Teilenergien des Systems. Nach einer Bemerkung von Einstein ist dann offenbar auch die mittlere Energie einer elektrischen Eigenschwingung nicht ganz auf Null herabgesunken, sondern besitzt, falls die Teilenergie die oben angegebene Form hat, und die Eigenschwingung nicht allzu hoch liegt, den Wert kT, wobei k die elementare Gaskonstante, T die absolute Temperatur ist. Dieser Satz besteht ganz unabhängig von jeder Annahme über den Mechanismus der Elektrizitätsbewegung in unserem Gebilde; er würde auch gelten, wenn die Elektrizität eine kontinuierlich verteilte Flüssigkeit wäre.

Wenden wir nun den gefundenen Satz auf den Empfangskreis einer Verstärkeranordnung an, und nehmen wir beispielsweise an, daß der Empfangskreis eine Eigenschwingung im Hörgebiete besitzt, so ergibt sich, daß bei genügender Verstärkung in einem am Ende angelegten Telephon auch bei Ausschaltung aller äußeren Störungen ein dauerndes Summen vorhanden sein müßte, das alle schwächeren Signale übertönt und dadurch ihre Aufnahme unmöglich macht.

Über die *Reinheit* der infolge der Wärmebewegung auftretenden Schwingungen gibt folgende Überlegung Aufschluß. Eine langsame elektrische Eigenschwingung läßt sich ver-

gleichen mit der Brownschen Bewegung eines durch elastische Kräfte festgehaltenen größeren Partikelchens in einem Gase. Die Gasmoleküle üben auf ein solches Teilchen zweierlei Wirkungen aus: einerseits wird eine vorhandene Bewegung durch eine der Geschwindigkeit proportionale Reibungskraft gedämpft; andererseits aber bewirken die unregelmäßigen Stöße der Gasmoleküle, daß im Mittel dem Partikel ebensoviel Energie zugeführt wird, wie ihm durch Dämpfung verloren geht. Auf diese Weise wird die mittlere Energie kT aufrechterhalten. Bei einer elektrischen Schwingung spielt der elektrische Widerstand die Rolle des Reibungswiderstandes; die unregelmäßigen Stöße der Gasmoleküle werden ersetzt durch die unregelmäßigen Impulse, welche die geladenen Teilchen innerhalb des Leiters infolge ihres Energieaustausches mit dem übrigen System bekommen. Da sich nun die Energie einer Eigenschwingung aus den — unter einem bestimmten Gesichtspunkte gruppierten — Wechselenergien der elektrischen Elementarteilchen zusammensetzt, wird zugleich mit der Energiezufuhr an diese Elementarteilchen auch die Energie der betrachteten Eigenschwingung erhöht; damit das thermische Gleichgewicht erhalten bleibt, muß diese Energiezufuhr im Mittel ebenso groß sein wie die Energieabnahme der Schwingung infolge der Dämpfung.

Daraus ergibt sich, daß die Dämpfungskonstante direkt das Maß für die Reinheit der durch die Wärmebewegung aufrechterhaltenen Schwingungen bilden muß. Eine ganz ungedämpfte Schwingung müßte dauernd ohne Energiezufuhr fortbestehen, würde also weder in der Phase noch in der Amplitude Schwankungen erleiden; bei einer sehr stark gedämpften Schwingung dagegen geht innerhalb einer Periode ein großer Teil der anfangs vorhandenen Energie verloren. Falls neue Energie zugeführt wird, geschieht dies in ganz unregelmäßiger Weise, so daß schon nach einer Periode Amplitude und Phase der Schwingung völlig gewechselt haben können. Bei hörbaren Frequenzen wird im ersteren Fall im Endtelephon ein vollkommen reiner Ton, im zweiten Falle nur ein unregelmäßiges Geräusch zu hören sein (vorausgesetzt, daß die weiteren Elemente der Verstärkeranordnung die erforderlichen Eigenschaften besitzen, um eine Klangfarbe einigermaßen getreu wiederzugeben).

Der elektrische Widerstand ist also von großem Einfluß auf die *Art* der Schwingung; nicht die Intensität, wohl aber die Reinheit wird von ihm beeinflußt. Wirbelstrom- und Hysteresisverluste gehen hierbei natürlich ebenso ein wie Ohmscher Widerstand; dementsprechend muß auch eine thermische Anregung der Schwingung durch Induktion und von Seiten eines in der Nähe befindlichen magnetischen Materials existieren, deren Verfolgung vielleicht von Interesse wäre.

Als ein Paradoxon erscheint die Folgerung, daß die Wärmeintensität einer elektrischen Eigenschwingung unabhängig von dem Widerstande ist, in dem Falle, wo der Widerstand unendlich groß ist, wo aus dem Leiter ein Isolator wird. In diesem Falle trifft jedoch eine Voraussetzung des kT-Gesetzes nicht mehr zu: um die elektrischen Teilchen wie in einem Leiter zu verlagern, müssen dann große Abtrennungsarbeiten gegen molekulare Kräfte geleitet werden; die elektrische Energie der Eigenschwingung superponiert sich nicht mehr ungestört den übrigen Energien des Systems, sondern kann nur gleichzeitig mit anderen Energien anwachsen. Damit entfällt die Voraussetzung des kT-Gesetzes. Dasselbe ist der Fall, wenn Eigenschwingungen von so kleinen Abmessungen betrachtet werden, daß nur eine kleine Anzahl von Elementarteilchen dazu einen Beitrag liefern kann; die Bewegung dieser Elementarteilchen ist dann gleichzeitig für verschiedene Eigenschwingungen maßgebend, die Schwingungen sind nicht mehr genügend inkohärent, um sich ungestört zu superponieren. Interessant bei der Verfolgung dieser Gedankengänge ist jedenfalls, daß bei der Abzählung der gesamten Freiheitsgrade eines Systems außer den elastischen Freiheitsgraden von Debye noch eine neue Reihe *elektrischer* Freiheitsgrade betrachtet werden muß; die Gesamtzahl der Freiheitsgrade kann natürlich nur ebenso groß sein wie die Zahl der unabhängigen Teilchenkoordinaten, und bei schlechten Leitern sowie bei den höheren Eigenschwingungen werden elektrische und elastische Freiheitsgrade ineinander übergehen.

Bei allen der Technik zugänglichen Frequenzen sind wir aber von diesem Gebiete weit entfernt. Außer dem elektrischen Widerstande sind also überhaupt keine Materialeigenschaften für die Wärmeschwingungen der Elektrizität maßgebend, und

auch der Widerstand bestimmt nicht die Energie, sondern nur die *Reinheit* der Schwingung.

Die Berechnung der mittleren Wärmeenergie E_W einer elektrischen Eigenschwingung ist demnach sehr einfach. Es ist

$$E_W = kT = 1{,}35 \cdot 10^{-16} \cdot T \text{ erg},$$

oder, in technischen Energieeinheiten (Joule) ausgedrückt,

$$E_W = 1{,}35 \cdot 10^{-23} T$$

technische Energieeinheiten. Für Zimmertemperatur ergibt das ca. $4 \cdot 10^{-21}$ technische Energieeinheiten.

Was dieser Wert als Anfangsenergie in einer Verstärkeranordnung bedeutet, ist noch nicht ohne weiteres ersichtlich. Gegeben ist bei allen Verstärkungsproblemen nicht eine Anfangs*energie*, sondern eine Anfangs*leistung*; genauer: es ist durch die äußeren Bedingungen die Maximalleistung gegeben, die bei geeigneter Anpassung auf die Verstärkeranordnung übertragen werden kann. Wir haben also die Frage so zu stellen: Welches ist die Leistung, die notwendig ist, um im Empfangskreise dauernd eine Energie aufrecht zu erhalten, welche ebenso groß ist wie die Wärmeenergie einer Eigenschwingung? Diese Leistung L_W stellt dann offenbar die Grenze dar für die Anfangsleistungen, deren Verstärkung noch möglich ist, ohne daß die Wärmebewegung das Signal verwischt und übertönt.

Wir beantworten die Frage für einen einfachen Schwingungskreis, bestehend aus Selbstinduktion L und Kapazität C, in dem die Dämpfung durch einen Ohmschen Widerstand R hervorgerufen wird. Die mittlere Energie in einem solchen Schwingungskreise ist gleich $L\overline{J^2}$, nämlich doppelt so groß wie die mittlere magnetische Energie, welche gleich $\frac{L}{2}\overline{J^2}$ ist. Die mittlere Leistung dagegen ist gleich $R\overline{J^2}$. Es ist also

$$L_W = \frac{R\overline{J^2}}{L\overline{J^2}} \cdot E_W = \frac{R}{L} \cdot E_W. \tag{1}$$

Wird die „Abklingzeit"

$$\vartheta = \frac{2L}{R}$$

eingeführt, definiert durch die Zeit, in der die Amplitude einer unbeeinflußten Schwingung auf den Wert $1/e$ abgeklungen ist, so ergibt sich

$$(2)\quad \begin{cases} L_W = \dfrac{2\,Ew}{\vartheta} = \dfrac{2kT}{\vartheta}\ \text{erg/sec} \\ = \dfrac{2{,}7\cdot 10^{-16}\,T}{\vartheta}\ \text{erg/sec} \\ = \dfrac{2{,}7\cdot 10^{-23}\,T}{\vartheta}\ \text{Watt.} \end{cases}$$

Die Abklingzeiten ϑ bewegen sich für die hörbaren und drahtlosen Frequenzen etwa zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Sek. Für $\vartheta = 10^{-3}$ und Zimmertemperatur ergibt sich

$$L_W = 8\cdot 10^{-18}\ \text{Watt.}$$

Berücksichtigt man, daß eine Leistung von 10^{-7} Watt bei geeigneter Frequenz im Telephon noch gut hörbar ist, und daß eine 10000fache lineare Verstärkung, also eine 10^8fache Leistungsverstärkung durchaus nichts Ungewöhnliches ist, daß also Anfangsleistungen von 10^{-15} Watt noch leicht wahrzunehmen sind, so erkennt man, daß die Wärmebewegung der Elektrizität, die einer Anfangsleistung von ca. 10^{-17} Watt entspricht, bereits verhältnismäßig nahe an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt. Wichtig ist hierbei, daß bei gegebener Leistungsverstärkung *die Wärmebewegung desto eher störend auftritt, je kleiner die Abklingzeit ϑ, je größer also die Dämpfung des Eingangskreises ist.* Dieses Resultat ist bemerkenswert im Gegensatz zu einem anderen, das wir im II. Teil ableiten.

Wird eine äußere Anregung des Schwingungskreises durch Signale ins Auge gefaßt, so bezieht sich das berechnete Verhältnis von Leistung und Energie nur auf eine Anregung mit der Resonanzfrequenz des Schwingungskreises. Bei gewissen Anordnungen ist hierbei auch der Energieverbrauch im Schwingungskreise gleich der maximalen Anfangsleistung zu setzen. In anderen Fällen bestehen zwischen maximaler Anfangsleistung, Energieverbrauch im Schwingungskreise und Verstärkung kompliziertere Beziehungen, die hier nicht erörtert werden können. Soweit der Eingangskreis für die Verstärkung maßgebend ist, werden jedoch in dem Resonanzgebiete die Verhältnisse noch am günstigsten liegen; es läßt sich also der Satz aussprechen, daß im allgemeinen bei einer beliebigen Art von Erregung nur dann Aussicht besteht, größere Endamplituden zu erhalten, als welche durch die Wärmebewegung im Eingangskreise veranlaßt werden, wenn die maximale

verfügbare Anfangsleistung den oben für L_W angegebenen Betrag in der Größenordnung von 10^{-17} Watt überschreitet. Die folgenden Überlegungen werden zeigen, daß durch eine andere Erscheinung der ungestörten Verstärkung noch eine engere Grenze gesetzt sein kann.

II. Teil. Der „Schroteffekt".

Der Satz, daß die Wärmeenergie einer elektrischen Eigenschwingung gleich kT ist, bezieht sich auf alle Systeme, die im thermischen Gleichgewichte sind. Verbindung zweier verschiedener Metalle miteinander, das Auftreten von Kontaktpotentialdifferenzen, Einschaltung eines Elektrolyten zwischen zwei gleichartige Metallelektroden ändert nichts an diesem Gesetze. Ja sogar das Vorhandensein elektromotorischer Kräfte, welche einen Dauerstrom oder Wechselstrom fließen lassen, wird den Charakter der elektrischen Wärmeschwingungen nicht ändern, solange die freien Weglängen der elektrischen Teilchen genügend klein sind, um überall noch angenähert thermische Gleichverteilung eintreten zu lassen. Da in guten Leitern bekanntlich selbst bei starken Strömen noch annähernd an jeder Stelle Temperaturgleichgewicht besteht, so werden sich demnach hier die elektrischen Wärmeschwingungen — mit einer Energie, die einer mittleren Temperatur des Leitersystems entspricht — einfach über die stärkeren Ströme überlagern. Erst in Fällen, wo die Bewegung der Leitungselektronen stark von der thermischen abweicht, werden wir eine andere Energie der elektrischen Eigenschwingungen erwarten können. Derartige Fälle können z. B. bei sehr schlechten Leitern vorliegen, wo die elektrische Feldstärke — ohne allzu große Wärmeentwicklung zu veranlassen — so groß werden kann, daß auf einer freien Weglänge eines elektrischen Teilchens eine elektrische Feldenergie aufgenommen wird, die die mittlere thermische Energie überwiegt. Insbesondere ist so etwas denkbar in Fällen, wo der Potentialabfall in einzelnen dünnen Schichten oder Grenzflächen lokalisiert ist wie z. B. bei Einbettung eines guten Leiters in ein schlecht leitendes Material oder bei losem Kontakt von gleichartigen oder verschiedenartigen Leitern. Alles das sind kompliziertere Fälle, in denen die Berechnung der elektrischen Schwankungsenergie nur auf Grund neuer Annahmen mög-

lich ist. Einfachen Verhältnissen begegnen wir erst wieder am anderen Ende dieser Stufenreihe: wenn nämlich die freie Weglänge so groß geworden ist, daß jedes elektrische Teilchen das ganze angelegte Feld ohne Widerstand und Zusammenstoß durchläuft. Gerade dieser extreme Fall liegt nun bei gewissen auch zum Verstärken benutzten Entladungsröhren vor; sowohl die Hochvakuum-Glühkathodenröhren wie einige Restgasröhren arbeiten mit freien Weglängen, die groß sind gegen die Elektrodenentfernungen.

Als Beispiele für derartige Entladungsvorgänge erwähnen wir folgende:

1. Verdünntes Gas mit Strahlungsionisierung.

Der Ionisator Q sende Röntgenstrahlen oder kurzwelliges Licht in den verdünnten Entladungsraum zwischen Anode A und Kathode K. Die erzeugten Ionen entladen sich bei genügend geringem Drucke ohne Zusammenstöße oder Rekombination an die Anode und Kathode; jedem einzelnen Ionisierungsvorgange entspricht hierbei der Übergang von A nach K einer Elektrizitätsmenge, die gleich der Ladung des bei der Ionisation erzeugten positiven Ions ist. (Fig. 1).

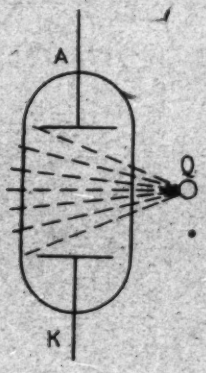


Fig. 1.

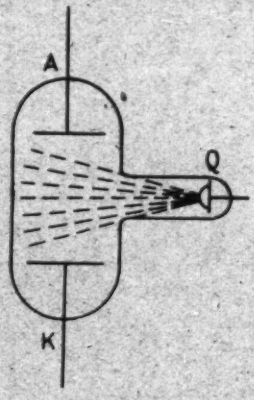


Fig. 2.

2. Verdünntes Gas mit korpuskularer Ionisierung.

Statt einer Strahlungsquelle kann auch ein Präparat, welches korpuskulare Strahlen hoher Geschwindigkeit aussendet, als Ionisator gedacht werden, z. B. eine radioaktive Substanz (Fig. 2). Die nötige Geschwindigkeit kann jedoch den

ionisierenden Teilchen auch durch ein besonderes Feld erteilt werden; z. B. kann (Fig. 3) die Strahlungsquelle Q eine Glühkathode sein, aus der durch ein an A' angelegtes, beschleunigendes Feld Elektronen durch den Ionisierungsraum hindurchgezogen werden. Endlich fällt unter diese Gruppe auch die bekannte Glühkathodenverstärkerröhre mit Gitterelektrode, sofern noch ein Gasrest darin enthalten ist (Fig. 4). Die Glühkathode kann hierbei als Ionisierungs-

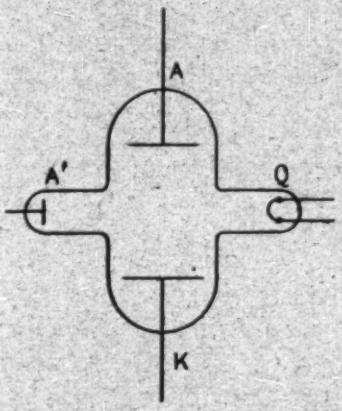


Fig. 3.

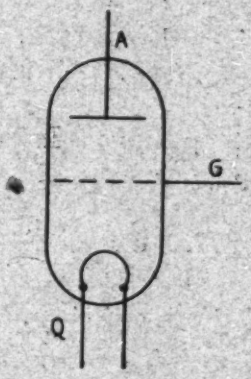


Fig. 4.

quelle angesehen werden; das durch das Gitter G hindurchgreifende Feld der Anode gibt den austretenden Elektronen genügend hohe Geschwindigkeit, um das Gas zwischen G und A zu ionisieren, und von den entstehenden Ionen wandern die negativen zur Anode, die positiven größtenteils zum Gitter. Ist das Gitter noch, wie bei den bekannten Betriebsbedingungen der Verstärkerrohre, genügend negativ gegen die Glühkathode Q, um das direkte Auftreffen von Elektronen zu verhindern, so ist der von G abfließende Strom ein reiner Gasionisierungsstrom.

3. Elektronenentladung im vollkommenen Vakuum.

Der Fall, wo von einer zum Glühen gebrachten Kathode K Elektronen durch den völlig gasfreien Entladungsraum zur Anode A übergehen, stellt das einfachste und reinste Beispiel

eines Entladungsvorganges dar, bei dem die elektrischen Teilchen das ganze angelegte Feld frei durchlaufen. Die übergehende Elementarladung ist dabei das bekannte negative Elektrizitätsquant $= 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. In den Hochvakuumverstärkerröhren spielt sich ein derartiger Entladungsvorgang zwischen Kathode und Anode ab.

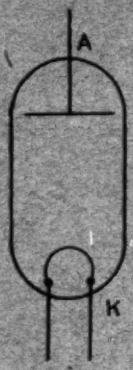


Fig. 5.

In allen aufgezählten Fällen tritt nun offenbar eine andere Art von Stromschwankung innerhalb des Entladungsrohres auf, als die durch die Wärmebewegung veranlaßte. Wegen der atomistischen Konstitution der Elektrizität stellt sich der Elektrizitätsübergang nicht als ein gleichmäßig fließender Strom, sondern als ein Hagel von Ladungsquanten dar, der selbst bei ganz regelmäßiger zeitlicher Verteilung zu Stromschwankungen Veranlassung geben würde, deren Frequenz durch die Anzahl der pro Sekunde übergehenden Teilchen gegeben wäre. Nun findet aber sicher der Übergang nicht regelmäßig statt, sondern es treffen in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen τ bald mehr, bald weniger Ladungsquanten auf, so daß für jede willkürliche Periode τ eine Wechselstromkomponente des Entladungsstromes zu beobachten sein wird. In allen oben genannten Fällen bietet sich nun eine einfache naheliegende Annahme, welche gestattet, diese Stromschwankungen für eine beliebige Periode τ zu berechnen. Man hat nur vorauszusetzen, *daß der Übergang eines Ladungsquants zwischen Kathode und Anode einen Elementarvorgang darstellt, dessen Eintreten in keinem zeitlichen Zusammenhang mit dem Übergang irgendeines anderen Ladungsteilchens steht.* Daß diese Annahme in Fall 1 und 2 erfüllt ist, leuchtet ohne weiteres ein; auch beim Austritt von Elektronen aus einer Glühkathode wird sich jedoch diese Annahme kaum umgehen lassen, schon deshalb, weil die mittlere Entfernung zweier annähernd gleichzeitig austretender Elektronen bei den üblichen Stromstärken sehr viele Atomdurchmesser betragen muß. In allen betrachteten Fällen lassen sich also auf den Elektrizitätsübergang die Wahrscheinlichkeitsgesetze für die gänzlich ungeordnete zeitliche Verteilung von gleichartigen Elementarereignissen anwenden.

Wir berechnen zunächst auf einfachste Weise eine Größe, deren elektrische Bedeutung allerdings nicht ohne weiteres zu übersehen ist: das mittlere Schwankungsquadrat für eine vorgegebene Periode τ. Sei i_0 der zeitliche Mittelwert des Entladungsstromes während sehr langer Zeiten, i_τ der Mittelwert des Stromes während eines bestimmten ins Auge gefaßten Zeitintervalles τ. Sei ferner

$$j_\tau = i_\tau - i_0$$

die Abweichung des Stromes i_τ vom zeitlichen Durchschnitt. Dann ist die zu berechnende Größe der quadratische Mittelwert $\overline{j_\tau^2}$.

Ist N die mittlere Zahl der Elementarentladungen in einer Sekunde, so ist die mittlere Zahl der in einem Zeitintervall τ übergehenden Elementarladungen gleich $N\tau$. In einem bestimmten Zeitintervall τ findet dagegen in der Regel nicht diese Anzahl von Übergängen statt, sondern eine Anzahl n_τ, welche von $N \cdot \tau$ verschieden ist. Für den Mittelwert der Abweichung

$$n_\tau = n_\tau - N\tau$$

gilt, falls in dem Zeitintervall τ eine große Anzahl von Elementarereignissen stattfindet, unseren Voraussetzungen zufolge das bekannte Schwankungsgesetz

$$\overline{n_\tau^2} = N\tau.$$

Bezeichnet e die Elektrizitätsmenge, die bei einem einzelnen Elementarprozesse zwischen Anode und Kathode übergeht, so ist

$$j_\tau = \frac{e\,n_\tau}{\tau};$$

es ergibt sich also

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{e^2}{\tau^2}\,\overline{n_\tau^2} = \frac{e^2}{\tau^2} \cdot N\tau,$$

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{e^2}{\tau} \cdot N$$

oder wegen

$$i_0 = eN$$

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{i_0 \cdot e}{\tau} \tag{3}$$

oder in anderer Form

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{i_0^2}{N\tau}. \tag{4}$$

Die wesentlichen Eigenschaften des Effektes lassen sich aus diesen Formeln bereits deutlich erkennen. Definieren wir eine Amplitude a des mittleren Wechselstromes durch

$$a = \sqrt{\overline{j_r^2}},$$

so bestehen folgende Sätze:

1. *Die Amplitude des durch den „Schroteffekt“* [1]) *hervorgerufenen mittleren Wechselstromes bestimmter Periode ist bei gegebenem mittlerem Entladungsstrom proportional der Wurzel aus der Elementarladung, die bei einem Elementarvorgang von einer Elektrode zur anderen transportiert wird.*

Der Effekt würde also, im Gegensatze zum Wärmeeffekt, vollständig verschwinden, wenn die Elektrizität in beliebig kleinen Quanten aufträte. Die absolute Größe des elektrischen Elementarquants bestimmt die Größenordnung des Effekts; eine Messung des Effekts würde umgekehrt einen Rückschluß auf die Größe des elektrischen Elementarquants gestatten. Falls in einem Gase bei jedem Elementarprozesse zweiwertige Ionen gebildet werden, müßte die Amplitude des Wechselstromes im Verhältnis $\sqrt{2}$ gegenüber dem Effekt bei einwertigen Ionen ansteigen. Einen besonders ausgeprägten Effekt hätte man in Fällen zu erwarten, wo die Ionisierung eines Gasteilchens oder das Austreten eines Elektrons als auslösende Ursache eines momentanen starken Ionisierungsvorganges wirkt; als Ladungsgröße würde dann nämlich die ganze bei dem ausgelösten Vorgange von einer Elektrode zur andern transportierte Elektrizitätsmenge auftreten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der gewöhnlichen Glimmentladung derartige komplexe Entladungsvorgänge als unabhängige Elementarereignisse aufzufassen sind.

Unter Zugrundelegung von Gleichung (4) entspricht dem Satze 1 folgende Aussage:

2. *Bei gegebenen mittlerem Entladungsstrome ist die Amplitude des durch den Schroteffekt hervorgerufenen Wechselstromes bestimmter Periode umgekehrt proportional der Wurzel aus der*

1) Diese Bezeichnung ist mit Rücksicht auf die Entstehungsart gewählt; der Ausdruck „Schrot“ weist, wie im gewöhnlichen Sprachgebrauch, auf das Auftreten von einer großen Zahl gleichartiger Elementarteilchen hin.

sekundlichen Zahl der unabhängigen Elementarereignisse, die den Stromübergang veranlassen. Ferner liest man aus Gl. (3) noch folgende Sätze ab:

3. *Bei gegebener Elementarladung wächst die Amplitude des Schroteffekt-Wechselstromes bestimmter Periode proportional der Wurzel aus dem mittleren Entladungsstrom.*

Ein Anwachsen des Stromes verwischt also nicht etwa, wie man zunächst annehmen könnte, den Effekt, sondern läßt ihn immer stärker hervortreten; was abnimmt, ist nur das *Verhältnis* der Amplitude des Wechselstromes zu dem mittleren Gleichstrom, das gemäß der Bezeichnung

$$\frac{a}{i_0} = \sqrt{\frac{e}{i_0 \tau}}$$

mit der Stromstärke abnimmt.

4. *Die Wechselstromamplitude des Schroteffekts ist verschieden, je nach der zugrunde gelegten Periode. Je kleiner die Periode, desto größer der Wechselstrom; die Amplitude wächst umgekehrt proportional der Wurzel aus der Periode.*

Diese Beziehung gilt nur so lange, als innerhalb einer Periode noch eine größere Zahl von Elementarereignissen stattfindet; bei Benutzung von Formel (3) wird man das Aufhören dieser Voraussetzung daran erkennen können, daß der berechnete Wechselstrom in die Größenordnung des Gleichstromes fällt.

Die Bedeutung des Satzes 4 wird bei hohen Frequenzen eingeschränkt durch den Umstand, daß bei der Wahrnehmbarmachung und Messung hoher Frequenzen immer nur Mittelwerte über größere Zeiten wiedergegeben werden. Wir kommen zum Schlusse auf diesen Punkt zurück.

Wirkung des Schroteffektes auf einen Schwingungskreis.

Zur Beurteilung der absoluten Größe des Effekts sind die einfachen Formeln (3) und (4), wie erwähnt, wenig geeignet, da die genaue physikalische Bedeutung des mittleren Stromschwankungsquadrates ebenso schwer anzugeben ist, wie eine direkte Meßmethode dieser Größe. Es soll deshalb nunmehr ein besonderer Fall mit physikalisch vollständig definierten Bedingungen näher untersucht werden, nämlich die Anregung eines abgestimmten gedämpften Schwingungskreises durch den Schroteffekt. Wir können dann die auftretende Schwin-

gungsenergie direkt mit der Energie der Wärmeschwingungen, sowie mit einer dem Schwingungskreise zugeführten Signalenergie vergleichen und haben damit ein Urteil über die Bedeutung des Effekts gewonnen.

Eine induktive Einwirkung des Entladungsstromes auf äußere Schwingungskreise kommt bei der geringen Induktivität der Entladungsbahn kaum in Frage. Der wichtigste Fall ist der, wo ein Schwingungskreis und eine Entladungsröhre in denselben Stromkreis eingeschaltet sind, und zwar liegt, den hohen Widerständen der Entladungsröhren entsprechend, gewöhnlich der Schwingungskreis so an der Röhre, daß er auf Spannungsschwankungen anspricht, also entsprechend der Schaltung in Fig. 6.

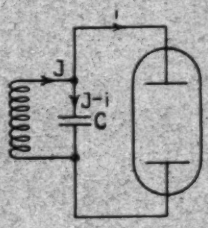


Fig. 6.

Von der Existenz mehrerer Eigenschwingungen in dem Schwingungskreis L, R, C sehen wir vorläufig ab. Die zu lösende Aufgabe hat dann sehr viel Ähnlichkeit mit einer von M. Planck in seiner älteren Strahlungstheorie behandelten: es ist die mittlere Energie eines gedämpften Oszillators unter der Einwirkung ganz unregelmäßiger Anstöße zu berechnen, wobei jedoch die „spektrale Verteilung" der erregenden Oszillation nicht durch das Wärmestrahlungsgesetz, sondern durch das „Fehlergesetz" bestimmt ist.

Wir behandeln nacheinander folgende Teilaufgaben:

1. Berechnung der Energie des Schwingungskreises unter der Wirkung periodischer Ströme in der Entladungsröhre.

2. Berechnung der mittleren Energie des Schwingungskreises unter der Wirkung vieler verschiedener periodischer Ströme in der Entladungsröhre (entsprechend einer Fourierschen Zerlegung).

3. Auswertung der Mittelwertausdrücke unter Zugrundelegung der Annahme der „unabhängigen Elementarereignisse".

1. Bezeichnen J und i die Ströme in der Induktionsspule und im Entladungsrohre in der in Fig. 6 durch Pfeile bezeichneten Richtung, so ist

$$L\frac{dJ}{dt} + \frac{1}{C}\int J\,dt - RJ = \frac{1}{C}\int i\,dt,$$

$$\frac{d^2J}{dt^2} + \frac{1}{LC}J - \frac{R}{L}\frac{dJ}{dt} = \frac{1}{LC}i,$$

oder, mit Einführung der Eigenschwingung des Schwingungskreises

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$$

und der Dämpfungskonstanten

$$\varrho = \frac{R}{L}:$$

$$\frac{d^2J}{dt^2} + \omega_0^2 J - \varrho\frac{dJ}{dt} = \omega_0^2 i.$$

Ist i eine periodische Funktion

$$i_k = C_k \cdot \sin(\omega t + \varphi_k),$$

so ergibt sich als stationäre Lösung

$$J_k = a_k \cdot \sin(\omega t + \varphi_k'),$$

wobei

$$a_k = C_k\omega_0^2\sqrt{\frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \varrho^2\omega^2}},$$

oder mit

$$\frac{\omega}{\omega_0} = x, \quad \frac{\varrho}{\omega_0} = r$$

$$a_k = C_k\sqrt{\frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2x^2}}$$

ist. Die Energie der Schwingung ist $E_k = L\,a_k^2$, also

$$E_k = C_k^2 \cdot L\frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2x^2}. \tag{5}$$

2. Wir denken uns nun den wirklichen in der Entladungsröhre fließenden Strom mit seinen durch den Schroteffekt veranlaßten Schwankungen zwischen der Zeit $t = 0$ und der großen Zeit $t = \mathfrak{T}$ in eine Fouriersche Reihe entwickelt.

$$i = \sum_{k=0}^{\infty} i_k = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \sin(\omega_k t + \varphi_k),$$

wobei

$$\omega_k = \frac{2\pi k}{\mathfrak{T}}.$$

Der durch den Schroteffekt veranlaßte Mittelwert der Energie des Schwingungskreises $\overline{E_s}$ ist dann gegeben durch

$$\overline{E_s} = \sum \overline{E_k} = L \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\overline{C_k^2}}{2} \cdot \frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2}. \tag{6}$$

Hierbei hängt

$$x = \frac{2\pi}{\omega_0 \cdot \mathfrak{T}} \cdot k$$

ebenfalls von der Ordnungszahl k ab.

3. Indem wir den Ausdruck (6) unter Zugrundelegung bekannter Eigenschaften des Schroteffektes auswerten, machen wir die vereinfachende Voraussetzung, daß der Strom i nicht durch die Spannungsschwankungen beeinflußt wird, welche die im Kreise L, R, C vorhandene elektrische Schwingung an den Elektroden der Entladungsröhre hervorruft. Die Schwankungen des Stromes i sind dann durch zufällige Schwankungen der Zahl der Elementarvorgänge allein gegeben.

Für jede Teilerscheinung ist

$$C_k = \frac{2}{\mathfrak{T}} \int_0^{\mathfrak{T}} i \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k)\, dt,$$

oder, wenn $i = i_0 + j$ gesetzt wird,

$$C_k = \frac{2}{\mathfrak{T}} \int_0^{\mathfrak{T}} j \sin(\omega_k t + \varphi_k)\, dt,$$

da

$$\int_0^{\mathfrak{T}} i_0 \sin(\omega_k t + \varphi_k)\, dt = 0$$

ist.

Die Werte C_k werden wegen des unregelmäßigen Charakters des Schroteffektes mit der Ordnungszahl k rasch und unregelmäßig schwanken. Bei genügend großem $\mathfrak{T}$ werden jedoch zu einem kleinen Gebiete zwischen x und $x + \Delta x$ eine beliebig große Zahl von verschiedenen Werten k und Koeffizienten C_k gehören. Es ist infolgedessen gestattet, die Mittelwertbildung über C_k^2 innerhalb eines gewissen Bereiches vorzunehmen, ohne die Veränderlichkeit von x dabei zu berücksichtigen.

Seien k_1 und k_2 um sehr viele Einheiten voneinander verschiedene Zahlen, die aber nur einer im Verhältnis zu 1

geringen Änderung von x entsprechen. Wir haben dann den Ausdruck zu bilden

$$(7) \qquad \sum_{k=k_1}^{k_2} C_k^2 = \frac{4}{\mathfrak{T}^2} \sum_{k=k_1}^{k_2} \left\{ \int_0^{\mathfrak{T}} j \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k) \right\}^2 .$$

Ein einzelnes Glied der Summe läßt sich in der Form schreiben:

$$(8) \qquad \int_{t=0}^{\mathfrak{T}} \int_{t'=0}^{\mathfrak{T}} j j' \sin(\omega_k t + \varphi_k) (\sin \omega_k t' + \varphi_k) \, dt \, dt' .$$

Wir bemerken nun noch, daß der Wert von $\overline{C_k^2}$ nur für Frequenzen ω_k gebildet zu werden braucht, die nicht ein sehr großes Vielfaches von der Eigenfrequenz des Schwingungskreises, ω_0, sind. Denn aus Gl. (6) ergibt sich, daß die Frequenzen, die sehr hohen k-Werten entsprechen, zu der mittleren Energie $\overline{E_s}$ verschwindend wenig beitragen. Machen wir nun weiter die Voraussetzung, daß für alle Frequenzen, die in der Größenordnung von ω_0 und darunter liegen, innerhalb einer Periode τ_k noch sehr viele Elementarvorgänge stattfinden, d. h. also, daß in die Eigenperiode τ_0 des Schwingungskreises sehr viele Elementarvorgänge fallen, so wird auch angenommen werden können, daß in einem solchen Bruchteil der Periode, in dem sich der Wert von $\sin(\omega_k t + \varphi_k)$ nur verschwindend wenig ändert, noch viele Elementarvorgänge stattfinden. Wir können dann ohne Fehler statt der Zeitelemente dt und dt' so große Zeitelemente Δt und $\Delta t'$ einführen, daß die Zahl $n \Delta t$ der in der Zeit Δt übergehenden Elementarladungen noch groß ist; desgleichen für $\Delta t'$.

Dieser Umstand rechtfertigt a posteriori die Einführung einer Stromgröße j bei dem betrachteten Effekt. Müßten unendlich kleine Zeitelemente betrachtet werden, so würde ja, je nachdem, ob in den betreffenden Zeitpunkt gerade eine Ladung übergeht oder nicht, die Stromwerte $j = \infty$ oder $j = 0$ angenommen werden.

Der Ausdruck (8) geht dann über in die Doppelsumme

$$(9) \qquad \sum_{t=0}^{\mathfrak{T}} \sum_{t'=0}^{\mathfrak{T}} j \Delta t \cdot j' \Delta t' \cdot \sin(\omega_k t + \varphi_k) (\sin \omega_k t' + \varphi_k),$$

wobei für t und t' jedesmal Werte gesetzt werden können, die in der Mitte der Zeitintervalle Δt und $\Delta t'$ liegen.

Den Ausdruck (9) zerlegen wir nun in zwei Teile. Der erste Teil soll alle Glieder der Summe enthalten, in denen $t = t'$, $j = j'$, $\Delta t = \Delta t'$ ist; man erhält dann die einfache Summe

$$\sum_{t=0}^{\mathfrak{T}} (j\,\Delta t)^2 \sin^2(\omega_k t + \varphi_k). \tag{10}$$

Nun sind nach unserer Voraussetzung innerhalb der Zeit $\mathfrak{T}$ sehr viele Perioden vorhanden. Es treten also in der Summe sehr viele Glieder auf, in denen $\sin(\omega_k t + \varphi_k)$ denselben Wert hat. Mithin ist es gestattet, für jeden Wert des Sinus mit dem Mittelwert von $(j\,\Delta t)^2$ zu multiplizieren. Dieser Mittelwert ist aber von t unabhängig; da $j\,\Delta t = e \cdot n_{\Delta t}$ und nach dem bereits herangezogenen Schwankungsgesetze

$$\overline{n^2_{\Delta t}} = N \cdot \Delta t$$

ist, so ergibt sich

$$\overline{(j\,\Delta t)^2} = e^2 \overline{n^2_{\Delta t}} = e^2 N\,\Delta t = e\,i_0\,\Delta t.$$

Es geht also (10) über in

$$e\,i_0 \sum_{t=0}^{\mathfrak{T}} \sin^2(\omega_k t + \varphi_k)\,\Delta t$$
$$= e\,i_0 \cdot \frac{\mathfrak{T}}{2}.$$

Dieser Ausdruck ist von der Ordnungszahl k unabhängig; nach Einsetzen in (7) ergibt sich also als Betrag von

$$\sum_{k=k_1}^{k_2} C_k^2,$$

soweit der erste Teil der Doppelsumme (9) in Frage kommt, der Ausdruck

$$\frac{2}{\mathfrak{T}} (k_2 - k_1)\, e\,i_0. \tag{11}$$

Wir zeigen nun, daß der andere, bisher nicht betrachtete Teil der Doppelsumme (9) zu dem Ausdruck (7) nur einen gegen (11) verschwindend kleinen Beitrag liefert. Wir können uns dabei auf Größenordnungsbetrachtungen beschränken. Da alle Werte j und j', die sich nicht auf das gleiche Intervall Δt beziehen, voneinander unabhängig sind und ebenso oft positiv wie negativ sein können, besteht auch der Rest der Summe (9) aus lauter Summanden, die ebenso oft positiv

wie negativ sein können. Die Multiplikation mit den Sinusfunktionen, die ebenfalls ebenso oft positiv wie negativ sind, ändert nichts an dieser Tatsache; die Größenordnung des Sinusproduktes ist 1, die Anzahl der zu betrachtenden Summanden

$$\frac{\mathfrak{T}}{\Delta t} \cdot \frac{\mathfrak{T}}{\Delta t'}.$$

Nun ist bekanntlich die Größenordnung einer Summe von p Gliedern der Größenordnung a, die ebensogut positiv wie negativ sein können, von der Größenordnung $\sqrt{p} \cdot a$, und zwar kann dieser Ausdruck ebensogut positiv wie negativ sein. Da nun das Produkt $j\,\Delta t \,.\, j'\,\Delta t'$ von der Größenordnung

$$\overline{(j\,\Delta t)^2} = i_0\, e\, \Delta t$$

ist, so ergibt sich als Größenordnung für den zweiten Teil der Doppelsumme (9) der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{\mathfrak{T}}{\Delta t} \cdot \frac{\mathfrak{T}'}{\Delta t'}} \cdot e i_0\, \Delta t = \mathfrak{T}\, e i_0.$$

Man sieht also, daß das Restglied für jeden einzelnen k-Wert von derselben Größenordnung ist wie das für alle k-Werte gleiche Glied, das wir oben berechneten. Da dieses Restglied ebenso oft positiv wie negativ sein kann, so schwankt also der Wert von C_k^2 für jedes einzelne k-Glied nach beiden Seiten um Werte von der Größenordnung seines mittleren Betrages. Werden nun aber viele Glieder C_k^2 zusammengefaßt, so liefert der zweite Teil der Doppelsumme, zufolge dem schon erwähnten Gesetze, nur noch einen Betrag zu (7) von der Größenordnung

$$\sqrt{k_2 - k_1} \cdot \mathfrak{T} \cdot e \cdot i_0.$$

Sobald also $k_2 - k_1$ groß genug gewählt ist, verschwindet dieser Teil gegen den durch (11) wiedergegebenen Teil und wir erhalten

$$\sum_{k=k_1}^{k_2} C_k^2 = (k_2 - k_1) \cdot \frac{2}{\mathfrak{T}} \cdot e i_0. \tag{12}$$

Mithin ist der Mittelwert von C_k^2 von k unabhängig, sofern nur eine genügend große Anzahl Glieder zusammengefaßt werden; es ist

$$\overline{C_k^2} = \frac{\sum_{k=k_1}^{k_2} C_k^2}{k_2 - k_1} = \frac{2}{\mathfrak{T}} \cdot e \cdot i_0.$$

Dieses Resultat setzen wir nunmehr in den Ausdruck (6) für die Energie $\overline{E_S}$ ein. Es wird

$$\overline{E_S} = L e i_0 \cdot \frac{1}{\mathfrak{T}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2} \cdot \tag{13}$$

Da

$$\omega_k = \frac{2\pi k}{\mathfrak{T}} \quad \text{und} \quad x_k = \frac{\omega_k}{\omega_0}$$

ist und da nach unseren früheren Ausführungen einem Fortrücken von k um eine Einheit nur eine sehr kleine Änderung von x entspricht, kann gesetzt werden

$$1 = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \cdot (\omega_k - \omega_{k-1}) = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \cdot \omega_0 \, dx,$$

und statt der Summation über alle Werte k ist die Integration über x auszuführen.

Mithin wird

$$\frac{1}{\mathfrak{T}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2} = \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2}$$

oder, nach Auswertung des bestimmten Integrals,

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2} = \frac{2\pi}{r^3};$$

$$\frac{1}{\mathfrak{T}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2} = \frac{\omega_0}{r^3} = \frac{\omega_0^3}{\varrho^3}.$$

Es wird also schließlich

$$\overline{E_S} = \frac{\omega_0^3}{\varrho^3} \cdot \omega_0 L \cdot e i_0. \tag{14}$$

Wird die Eigenperiode

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

und die Abklingzeit

$$\vartheta = \frac{2}{\varrho}$$

eingeführt, so wird in technisch übersichtlichster Gruppierung

$$\overline{E_S} = e \cdot \left(\frac{\pi \vartheta}{\tau}\right)^2 \cdot \omega_0 L \cdot i_0 \tag{14'}$$

oder in mathematisch einfachster Form

$$\overline{E_S} = \frac{2\pi^2 e L \vartheta^2 i_0}{\tau^2}. \tag{14''}$$

Aus dem Vergleich von (14) mit (5), wo alsdann $x = 1$ zu setzen ist, leiten wir folgenden Satz ab:

Die durch den Schroteffekt verursachten Stromschwankungen in einer Entladungsröhre wirken auf einen parallel geschalteten Resonator von der Eigenperiode τ und beliebiger Dämpfung so, als ob in der Entladungsröhre ein rein sinusförmiger Wechselstrom von der Periode τ und der effektiven Amplitude

$$\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon i_0}{\tau}}$$

vorhanden wäre.

Damit ist die physikalische Zulässigkeit unserer vorausgeschickten Annäherungsrechnung in einem wichtigen Falle bestätigt; die genaue effektive Amplitude des zu substituierenden Wechselstromes unterscheidet sich in diesem Falle von der durch Gleichung (3) bestimmten nur durch den Faktor $\sqrt{\pi}$.

Was den Charakter (die Reinheit) der in dem Schwingungskreise L, R, C durch den Schroteffekt verursachten Schwingung betrifft, so ist dieser offenbar genau derselbe wie bei der Wärmeschwingung; die Reinheit der Schwingung ist wieder durch das Verhältnis der Abklingzeit ϑ zur Periode τ bedingt. Dies gilt, solange in der Zeit τ eine große Zahl von Elementarvorgängen stattfindet; in diesem, dem vermutlich einzig meßbaren Falle, ist also der Ursprung der Schwingung aus ihrer Art nicht zu erkennen, nur die Größe des Effektes ist verschieden. Wie weit die Gesetze der großen Zahlen bei technischen Strömen und Frequenzen noch anwendbar sind, mag aus der Tatsache erhellen, daß bei einem Gleichstrom von 10^{-12} Amp. immer noch in 1 millionstel Sekunde ca. 1000 Elementarladungen übergehen.

Wie groß ist nun die von dem Schroteffekt verursachte Schwingungsenergie in unserem Schwingungskreise im Verhältnis zu der Wärme-Schwingungsenergie kT? Unter der Annahme, daß die bei einem Elementarvorgang übergehende Ladung ihren kleinsten Betrag, $\varepsilon = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. hat, ergibt sich, in technischen Energieeinheiten ($\varepsilon = 1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb),

$$\overline{E_S} = 1{,}55 \cdot 10^{-18} \frac{\vartheta^2}{\tau^2} \omega_0 L i_0 .$$

In der Verstärkertechnik gebräuchliche Werte sind $\frac{\vartheta}{\tau} = 3$ bis 30, $\omega_0 L \cdot i_0 = 10^{-3}$ bis 1. Danach bewegt sich $\overline{E_s}$ zwischen ca. 10^{-20} und 10^{-15} technischen Energieeinheiten; die durch den Schroteffekt verursachte Energie der Schwingung eines einfachen Schwingungskreises ist also doppelt bis 200000 mal so groß als die durch die Wärmebewegung bei Zimmertemperatur hervorgerufene Energie der Eigenschwingung.

Ebenso wie im I. Teil bei der Wärmebewegung kann nun zu der mittleren Energie $\overline{E_s}$ eine Leistung L_s angegeben werden, die notwendig wäre, um durch Anregung von außen (z. B. induktiv) die Schwingungsenergie im Kreise L, R, C dauernd aufrecht zu erhalten. Entsprechend der oben eingeführten Annahme, daß die Spannungsschwankungen am Kondensator keine Stromänderung in der Röhre verursachen, kann hierbei von einem Energieverbrauch durch die Röhre abgesehen werden, und es muß nur die im Verlustwiderstand des Schwingungskreises verbrauchte Energie dauernd zugeführt werden. Wie früher ergibt sich

$$L_s = \frac{2\overline{E_s}}{\vartheta},$$

also aus (14′)

$$L_s = \frac{2\pi^2 e\, \omega_0 L \vartheta i_0}{\tau^2}. \tag{15}$$

Ist der betrachtete Schwingungskreis der Empfangskreis einer Verstärkeranordnung, so kann L_s wieder mit der maximalen Anfangsleistung, die durch ein gegebenes schwaches Signal dem Empfangskreise mitgeteilt werden kann, verglichen und der Satz aufgestellt werden, daß zur Verfügung stehende Anfangsleistungen, die kleiner als L_s sind, von der durch den Schroteffekt hervorgerufenen Schwingung überdeckt werden. L_s bietet also wiederum ein Maß für die kleinsten noch aufnehmbaren Empfangsenergien, und zwar handelt es sich diesmal um die ausschlaggebende Berechnung, da, wie wir feststellten, der Schroteffekt zu größeren Störungen Anlaß gibt als der Wärmeeffekt.

Wir lesen aus Gl. (15) folgende Sätze ab:

1. *Der Schroteffekt gibt desto eher zu Störungen Anlaß, je größer die Abklingzeit, je kleiner also die Dämpfung des Empfangskreises ist.*

2. *Die Störung durch den Schroteffekt ist desto größer, je größer die Induktanz des Eingangskreises bei der Resonanzschwingung ist.*

3. *Die Störung erreicht desto größere Werte, je kleiner die Resonanzperiode des Eingangskreises ist.*

Die Abhängigkeit von i_0 und e wurde schon früher diskutiert.

Ist e gleich der Elementarladung eines Elektrons, so wird

$$L_S = 3{,}1 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{\omega_0 L \vartheta i_0}{r^2} .$$

ϑ hat die mittlere Größenordnung $^1/_{1000}$ Sekunde. Bei Entladungsröhren mit Elektronen oder einwertigen Ionen von großer Weglänge bewegt sich also die Leistung, die dem Anfangskreise durch den Schroteffekt zugeführt wird, unter Zugrundelegung der oben für $\overline{E_S}$ angegebenen Grenzen zwischen 10^{-17} und 10^{-12} Watt. Da 10^{-15} Watt eine durch Verstärkung gut wahrnehmbar zu machende Leistung darstellt, ist es klar, daß der Schroteffekt sich in der Verstärkertechnik unangenehm bemerkbar machen muß; sicher ist er schon öfter beobachtet worden, ohne daß man seine Ursache erkannte.

Von theoretischem Interesse ist die quantitative Bestimmung der Elementarladung aus der Größe der durch den Schroteffekt hervorgerufenen Stromschwankungen. Hierbei wird es zweckmäßig sein, nicht die in den Verstärkerröhren selbst auftretenden Störungen zu benutzen, sondern zu einem Schwingungskreise eine besondere Entladungsröhre, beispielsweise eine Glühkathodenröhre mit hohen Entladungsströmen i_0 parallel zu legen und dann die in dem Schwingungskreise auftretenden Schwankungen zu verstärken. Derartige Versuche sollen im K-Laboratorium des Wernerwerkes von Siemens & Halske demnächst ausgeführt werden.

Zur Vervollständigung des Bildes mag zum Schluß auf zwei verallgemeinernde Betrachtungen noch kurz hingewiesen werden.

Falls an Stelle des einfachen Schwingungssystemes L, R, C *Systeme mit vielen verschiedenen Eigenschwingungen* betrachtet werden, kann die durch den Schroteffekt verursachte Energie jeder einzelnen Eigenschwingung so berechnet werden, als ob die übrigen Eigenschwingungen nicht vorhanden wären. Jeder

dieser Eigenschwingungen entspricht dann ein gewisser Energieverbrauch in dem schwingenden Gebilde, und zwar steigt die Energie und demnach der Energieverbrauch mit der Frequenz an. Wenn über alle Schwingungen bis zu Perioden, die ungefähr der mittleren Zeitspanne zwischen zwei Elementarentladungen entsprechen, summiert wird, kann sich mithin ein recht erheblicher Gesamtbetrag von Energie ergeben, der ständig in dem schwingenden Gebilde verbraucht und dort in Wärme umgesetzt wird. Als Energiequelle kommt hierbei, wie in der ganzen Bilanz der Verstärkerröhren, die zwischen den Elektroden der Entladungsröhre liegende Batterie in Frage; es wird durch den Effekt einfach ein Teil des Energieverbrauches von der Oberfläche der Elektroden nach dem Innern des Schwingungskreises hin verlagert. Die Röhre wirkt also allein wegen der atomistischen Struktur der Elektrizität in einem gewissen Grade als Schwingungserzeuger.

Eine zweite Verallgemeinerung besteht in der Berücksichtigung der *Rückwirkung der Spannungsschwankungen* auf die Größe der Stromschwankungen in der Röhre. Es genüge, hierbei wieder den Fall eines einfachen Schwingungskreises ins Auge zu fassen und darauf hinzuweisen, daß dann die durch den Schroteffekt hervorgerufene Schwingungsenergie nicht, wie es nach Formel (14′) den Anschein hat, bei gegebenem τ mit wachsendem ϑ und L ins Unendliche wächst, sondern einen Höchstwert erreicht, der nur von den inneren Eigenschaften der Röhre und von dem Ausdruck ei_0/τ abhängt.

Ein Einwand kann gegen die Berechnung der „kleinsten noch wahrnehmbaren Signalenergie" erhoben werden, den wir nicht unberücksichtigt lassen können, sollen die entwickelten Gedankengänge nicht allzu unvollständig erscheinen. Wir nahmen an, daß ein Signal nicht mehr deutlich wahrnehmbar ist, wenn es im Eingangskreise einer Verstärkeranordnung Spannungsschwankungen hervorruft, die nicht größer sind als die durch Dauerstörungen, z. B. durch den Schroteffekt verursachten. Das gilt aber nur dann, wenn in dem Endkreise der Anordnung Systeme vorhanden sind, die auf dieselbe Frequenz ansprechen wie das Eingangssystem. In der drahtlosen Technik ist z. B. diese Bedingung nicht erfüllt; die Endperioden sind bedeutend länger als die Eigenperiode des Eingangskreises, die Gefahren der hohen Frequenzen treten

dann nicht in dem Maße auf, wie es nach Formel (15) den Anschein haben müßte.

Zur Klarlegung der Verhältnisse betrachten wir gleich den Extremfall sehr langer Endperioden. Werden die Schwingungen im Eingangskreise genügend verstärkt und hinter der Anordnung z. B. mit einem Hitzdrahtinstrumente gemessen oder gleichgerichtet und am Galvanometer abgelesen, so ist klar, daß der Unterschied in den Dauerausschlägen ohne und mit konstanter Signalerregung von derselben Größenordnung sein müßte, gleichgültig, ob Dauerstörungen vorhanden sind oder nicht. Nur die Nullstellung des Zeigers würde verschoben sein, und man könnte glauben, durch eine Kompensationsmethode den Einfluß der Dauerschwingungen im Eingangskreise überhaupt auszuschalten.

In der Tat ist hiermit ein Weg gewiesen, die Störungen durch den Wärme- und Schroteffekt weitgehend zu beseitigen und bedeutend kleinere Signalenergien als die durch die Formeln (2) und (15) angegebenen wahrnehmbar zu machen. Aber auch diese Möglichkeit hat ihre Grenzen. In der Natur des ganz unregelmäßigen Charakters des Schroteffektes liegt es, daß auch innerhalb größerer Perioden Schwankungen in der mittleren Intensität auftreten; die Nadel des Ableseinstrumentes würde also nicht ganz ruhig stehen, sondern mit ihrer eigenen Periode Schwankungen ausführen, die die Ablesung wesentlich kleinerer Daueréffekte unmöglich machen würde. Auch in diesem Falle muß also ein Minimalwert für die noch ungestört aufnehmbare Energie existieren. Unter der Annahme, daß das Endinstrument die Energien im Eingangskreise während einer großen Periode P mittelt, ergibt eine angenäherte Überlegung, daß die dann noch ungestört aufnehmbaren Minimalleistungen sich von den durch Formel (15) wiedergegebenen durch den Faktor $\sqrt{\tau/P}$ unterscheiden. Hierbei bedeutet τ wieder die Eigenperiode des Eingangskreises, und es ist vorausgesetzt, daß P groß gegen die Abklingzeit des Eingangskreises ist. Für lange Endperioden (Größenordnung 10 Sekunden) erniedrigt sich also die wahrnehmbare Minimalenergie von Signalen im Gebiete der Hörfrequenz bis zu drahtlosen Frequenzen noch um das Hundert- bis Zehntausendfache.

Zusammenfassung.

1. Infolge der Wärmebewegung treten in elektrischen Schwingungskreisen Dauerschwingungen von geringer Amplitude auf, die sich bei genügend hoher Verstärkung bemerkbar machen müßten und sehr schwache Signale überdecken würden.

2. Die Energie dieser Wärmeschwingungen ist in allen Systemen, die sich angenähert im Wärmegleichgewicht befinden (z. B. metallische Leiter) gleich $k \cdot T$, also unabhängig vom Material sowie von der Größe der elektrischen Elementarladung.

3. Es wird die Leistung, welche zur Aufrechterhaltung einer Schwingung von der mittleren Energie der Wärmeschwingung notwendig ist, berechnet und unter gewissen Bedingungen der kleinsten Signalleistung gleichgesetzt, die durch eine Verstärkerschaltung noch störungsfrei verstärkt werden kann. Die so berechnete Minimalleistung liegt einige Zehnerpotenzen unter den mit den gebräuchlichen Verstärkerschaltungen noch aufnehmbaren minimalen Leistungen. Sie ist desto kleiner, je kleiner die Dämpfung des in Betracht kommenden Schwingungskreises ist.

4. Andere Gesetze gelten für die Schwingungserregung, sobald Systeme mit ins Spiel kommen, bei denen die Bewegung der elektrischen Elementarteilchen nicht mehr quasithermisch ist. Es wird der entgegengesetzte Grenzfall der unendlich großen freien Weglängen behandelt, wie er in sehr verdünnten Gasen und bei Hochvakuum-Glühkathodenentladungen realisiert ist.

5. Bei dieser Gruppe von Erscheinungen, die unter dem Namen des Schroteffektes zusammengefaßt werden, sind die mittleren Stromschwankungen durch die Zahl der voneinander unabhängigen Elementarladungen, im einfachsten Falle durch die Größe des elektrischen Elementarquantums, bestimmt. Für eine gegebene Periode τ wird in angenäherter Rechnung die Amplitude des in einem mittleren Entladungsstrome i_0 enthaltenen Wechselstromes der Periode τ zu $\sqrt{e\, i_0/\tau}$ ermittelt, wobei e die bei einem unabhängigen Elementarvorgang von einer Elektrode zur anderen transportierte Ladung bedeutet.

6. Für einen besonderen, in der Verstärkertechnik wichtigen Fall wird die Rechnung streng durchgeführt. Es wird

die mittlere Energie eines Schwingungskreises berechnet, der parallel zu einer Entladungsröhre liegt. Die mittlere Energie dieser durch den Schroteffekt hervorgerufenen Schwingung ist, in angenäherter Übereinstimmung mit 5, ebenso groß, als ob in dem Entladungsstrome i_0 eine Wechselstromkomponente von der Amplitude $\sqrt{\pi}\,\sqrt{e i_0/\tau}$ vorhanden wäre. τ bedeutet hierbei die Eigenperiode des Schwingungskreises.

7. Es wird auf eine Methode hingewiesen, um aus der Messung der durch den Schroteffekt hervorgerufenen und dann verstärkten Schwingungen die Größe des elektrischen Elementarquantums zu ermitteln.

8. Die mittlere Leistung, welche zur Aufrechterhaltung der Schroteffektschwingungen notwendig ist, wird wieder in Beziehung gesetzt zur kleinsten noch ungestört wahrnehmbaren Signalenergie. Es ergibt sich, daß der Schroteffekt die wahrnehmbare Minimalleistung noch beträchtlich enger begrenzt als der Wärmeeffekt. Er kann bereits bei den gebräuchlichen Verstärkungszahlen zu Störungen Anlaß geben.

9. Die dem Schroteffekt entsprechende Leistung und damit die kleinste noch wahrnehmbare Signalenergie zeigt bei einem einfachen Schwingungskreise folgende Abhängigkeiten: Sie wächst mit der dritten Potenz der Eigenfrequenz, mit der ersten Potenz der Abklingzeit und proportional der Selbstinduktion des Schwingungskreises. Ferner ist sie dem mittleren Entladungsstrome und der Größe der Elementarladung proportional.

10. Es wird der Einfluß einer Rückwirkung der Schwingungen auf den Entladungsstrom, ferner der Fall mehrfacher Eigenschwingungen kurz behandelt und schließlich bemerkt, daß sich die Größe der auftretenden Stromschwankungen durch Verwendung träger Endinstrumente um einige Zehnerpotenzen herabdrücken läßt.

Charlottenburg, den 26. Juni 1918.

(Eingegangen 1. Juli 1918.)

4. *Die Beugungserscheinungen, welche an einer großen Anzahl unregelmäßig verstreuter Öffnungen oder undurchlässiger Teilchen auftreten; von W. J. de Haas.*

1. Wenn vor dem Objektiv eines auf einen entfernten Punkt eingestellten Teleskopes ein Schirm aufgestellt worden ist, mit einer großen Anzahl unregelmäßig verteilter gleicher kreisförmiger Öffnungen, so nimmt man ein bekanntes Beugungsbild wahr. Bekanntlich sieht man dasselbe, wenn man anstatt des Schirmes mit den Öffnungen einen durchlässigen Schirm aufstellt, bestreut mit vielen unregelmäßigen Teilchen, z. B. eine Glasplatte mit Lykopodiumteilchen. Das Beugungsbild besteht aus dem hellen von Ringen umgebenen Flecke, den eine einzelne Öffnung geben würde und der jetzt Intensitätsschwankungen aufweist, welche man mit einer faserigen radialen Struktur vergleichen kann. v. Laue[1]) hat dieses Phänomen untersucht und kommt zu dem Schlusse, daß es aus der klassischen Optik nicht erklärt werden kann. In dieser Mitteilung werde ich auseinandersetzen, aus welchen Gründen ich die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung in Zweifel ziehe. Ich möchte jedoch bemerken, daß ich keinerlei Bedenken hege gegen die theoretischen Betrachtungen von v. Laue über die Beugungserscheinungen mit monochromatischem Lichte.[2])

2. Nicht alle meine Versuche werde ich ausführlich beschreiben. Ich habe mich auf visuelle Beobachtung beschränkt. Die Beugungserscheinungen wurden auf zwei Weisen untersucht. Zuerst gebrauchte ich gedrehte Kupferringe mit dünnem,

1) M. v. Laue, Die Beugungserscheinungen an vielen unregelmäßig verteilten Teilchen, Sitzungsber. Akad. Berlin. p. 1144. 1914; Mathematische Betrachtungen über die Beugungserscheinungen an vielen unregelmäßig verstreuten Teilchen, Mitteilungen Physik. Gesellsch. Zürich. p. 90. 1916; Ein Versagen der klassischen Optik, Ber. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. p. 19. 18. Jahrg. 1917.

2) Vgl. Proc. Roy. Soc. Amsterdam. Vol. XX. p. 1278.

in Tusche getränktem und naß aufgespanntem Papier. Getrocknet lieferte dies einen gut undurchlässigen, straff gespannten Schirm. In diesen Schirm wurden mit einer feinen Nadel Öffnungen gestochen, deren Größe variiert werden konnte. Dazu war die Nadel in einem runden Halter befestigt, der in einem passenden zylindrischen Röhrchen hin und her gleiten konnte, um schließlich in einem bestimmten Stand fixiert zu werden. Dies ermöglichte es, alle Öffnungen gleich groß zu machen und zu gleicher Zeit ihre Größe abzuändern (nämlich durch Hervorsteckenlassen eines größeren oder kleineren Teiles der Nadelspitze aus dem Zylinderchen).

Bei der zweiten Methode arbeitete ich mit Glasplatten, mit Lykopodiumpulver oder mit solchen, auf welche durch Verdampfung Quecksilberkügelchen niedergeschlagen worden waren. Das Quecksilber kann man leicht niederschlagen in Kügelchen von $^1/_{200}$ mm oder noch kleiner. Ihre Größe ist jedoch ungleich. Ich hatte drei solche Platten.

Die erste Methode liefert viele Vorteile. Man kann das Phänomen bei zunehmender Öffnungszahl Schritt für Schritt verfolgen, während für den Fall, daß das gebeugte Licht dieselbe Intensität hat wie das direkt einfallende der Bogenlampe, dies letztere nicht blendend wirkt wie bei den anderen Methoden. Mit dem Auge kann man so die Details der Erscheinung viel schneller, genauer und bequemer beobachten als mit der Photographie, während das Auftreten von Farbenerscheinungen nicht unbeachtet bleiben konnte.

Die Lichtquelle war eine Bogenlampe auf ca. 5 m Abstand vom Objektiv des Fernrohres. Sie war möglichst vollkommen abgeschirmt, während die Öffnungen in einem drehbaren bleiernen Schirme die „Lichtpunkte“ lieferten. Damit die Versuche variiert werden konnten, waren Öffnungen von der Größe 0,5, 0,4, 0,3, 0,25, 0,15 mm angebracht worden.

Es fiel mir auf, daß man, von einer kleinen Öffnungszahl im schwarzpapierenen Schirme ausgehend und allmählich zu einer größeren Zahl übergehend, die faserige Struktur sich bilden sieht aus dem Diffraktionsbilde für wenige Öffnungen, welch letzteres gänzlich der gewöhnlichen Theorie entspricht.

Mit weißem Lichte arbeitend, sieht man bei zwei Öffnungen eine kleine Anzahl von Beugungsstreifen, von denen die mittlere ungefärbt ist und durch den Punkt O geht, wo das

Bild der betrachteten Lichtquelle entsteht. Diesen Punkt werden wir das Zentrum nennen.

Zu beiden Seiten des mittleren und intensivsten Streifens sieht man eine kleine Anzahl abwechselnd heller und dunkler Streifen, welche die Spektralfarben aufweisen und nach der Außenseite zu immer schwächer werden und schließlich in einen gleichmäßig beleuchteten Grund übergehen. Das Streifensystem in der Mitte wollen wir *A* nennen, das gleichmäßig beleuchtete Feld zu seinen beiden Seiten *B*. Dies muß so aufgefaßt werden (vgl. § 3), daß dies alles superponiert ist auf die Beugungsfigur (Fleck und Ring) einer einzelnen Öffnung.

Mit drei Öffnungen, deren Verbindungslinien ein willkürliches Dreieck bilden, sieht man drei Streifensysteme *A* beziehungsweise senkrecht zu den Seiten dieses Dreieckes. Sie durchqueren einander in der Nähe des Mittelpunktes 0. Bei vier oder mehr Öffnungen sieht man etwas Ähnliches, und so weiter.

Es macht den Eindruck, als ob stets Streifensysteme, jedes senkrecht zu der Verbindungslinie von zwei Öffnungen, welche Streifensysteme natürlich zunehmen mit der Öffnungszahl, einander im Mittelpunkte kreuzen. Dadurch sieht man in der Mitte keine deutlichen Streifen; hier bildet sich, was man eine „Sonnenblumenstruktur" nennen könnte. Nach auswärts müssen die Streifensysteme divergieren. So kam ich zu der Vorstellung, daß dies die Fasern des v. Laueschen Phänomens sein würden. Wenn man mit fünfzig Öffnungen arbeitet, sieht das Bild genau so aus wie bei einer Glasplatte mit Lykopodium: nur ist im ersten Falle die Struktur grobfaseriger wie in dem zweiten. Nun kann es bei einer ziemlich kleinen Zahl von Öffnungen leicht vorkommen, auch wenn sie auf „zufällige" Weise angebracht worden sind, daß unter allen Verbindungslinien einige Richtungen öfter auftreten wie die übrigen.

3. Die Auffassung, zu der ich in dieser Weise kam, kann mit einer einfachen mathematischen Betrachtung erläutert werden:

Vor dem Objektiv eines auf einen unendlich entfernten Lichtpunkt eingestellten Fernrohres ist ein Schirm aufgestellt, der eine große Anzahl n gleicher kreisförmiger Öffnungen trägt und der senkrecht steht zur Teleskopachse. T sei der

Hauptbrennpunkt des Objektivs, und wir betrachten die Lichtverteilung in der durch F gelegten lokalen Ebene V. Ein bekannter Satz der Beugungstheorie lautet: Die Intensität in einem Punkte P dieser fokalen Ebene kann dargestellt werden durch das Produkt von zwei Faktoren, deren einer die Intensität ist, welche eine der Öffnungen für sich geben würde, während der zweite die Intensität i ist, welche wir haben würden, wenn wir anstatt der gegebenen Öffnungen, in deren Mittelpunkten n gleiche Öffnungen waren, die so klein waren, daß sie als Punkte betrachtet werden konnten. Beide Faktoren sind Funktionen der Lage von P in V. Die erste bestimmt die Lichtverteilung im Beugungsbilde B für eine einzige Öffnung, eine Verteilung, in welcher die Intensität sich ziemlich langsam ändert von Punkt zu Punkt. In dieses Beugungsbild B bringt der Faktor i nun unregelmäßige Schwankungen, wobei die Intensität von Punkt zu Punkt schneller wechselt. Man sieht diese Schwankungen sozusagen auf dem durch B gebildeten Hintergrunde. Wenn helle und dunkle Fasern auftreten, so müssen diese in den Schwankungen des zweiten Faktors i ihren Ursprung finden. Deshalb werden wir uns auf die Betrachtung des Beugungsbildes von n punktförmigen Öffnungen beschränken.

4. P sei ein Punkt in der fokalen Ebene und die Schwingungen (monochromatisches Licht), durch die verschiedenen Öffnungen an dieser Stelle hervorgerufen, seien dargestellt durch

$$\cos(\nu t + \varphi_1),\ \cos(\nu t + \varphi_2) \ldots \cos(\nu t + \varphi_n),$$

wo $\varphi_1, \ldots \varphi_n$ die Phasen sind und wo die Amplitude einfachheitshalber gleich genommen worden ist. Man kann bekanntlich für die resultierende Intensität schreiben

$$i = n + \Sigma\, 2\cos(\varphi_a - \varphi_b), \tag{1}$$

wofür man auch schreiben kann

$$i = n + \Sigma\, i_{ab}. \tag{2}$$

Die Summe muß genommen werden von allen Kombinationen von zwei Öffnungen.

Es stellt sich also heraus, daß man die Intensität bekommen kann durch Superponieren vieler Felder, und zwar einfach durch Summation ihrer Intensitäten.

Das erste Feld ist homogen n. Darauf sind zu superponieren $\frac{1}{2}n(n-1)$ andere, jedes zu einem Paar Öffnungen gehörend. Deren eine Intensität ist

$$i_{ab} = 2\cos(\varphi_a - \varphi_b), \tag{3}$$

welcher Wert zwischen $+2$ und -2 schwankt.

Die negativen Intensitäten in jedem der $\frac{1}{2}n(n-1)$ „elementaren" Felder machen keine Schwierigkeit. Denn die Intensität n des homogenen Feldes ist groß genug, um die negativen i_{ab}'s, sogar derer sehr viele aufzuheben. Hieraus geht hervor, daß der Ausdruck (1), der entstanden ist aus

$$(\Sigma\cos\varphi_a)^2 + (\Sigma\sin\varphi_a)^2$$

nie negativ sein kann.

In jedem elementaren Felde hat man ein Streifensystem, wie in § 2 besprochen. Man kann leicht zeigen, daß jede Linie (3) senkrecht zu der Verbindungslinie der Öffnungen a und b einen konstanten Wert hat. Von der einen Linie in der betrachteten Richtung bis zu der anderen wechselt i_{ab}. Auf der Linie durch den Mittelpunkt 0 ist $\varphi_a = \varphi_b$, $i_{ab} = 2$. Man hat äquidistante Maximum- und Minimumlinien $i_{ab} = +2$, $i_{ab} = -2$.

5. Das Folgende ist sehr bemerkenswert: Wenn man mit homogenem Lichte arbeitet, durchqueren die Maximum- und Minimumlinien das *ganze* Gesichtsfeld. Es ist zu erwarten, daß eine große Anzahl solcher Streifensysteme, welche einander in allen möglichen Richtungen durchkreuzen, eine körnige Struktur geben. Dies würde die körnige Struktur sein, welche nach den Betrachtungen von v. Laue bei homogenem Lichte auftreten muß.

Die Frage, um welche es sich hier handelt, ob nämlich die klassische Theorie die v. Laueschen Beobachtungen zu erklären imstande ist, würde man unmittelbar beantworten können, wenn der Versuch mit wirklich homogenem Lichte gemacht werden könnte. Was den zentralen Fleck betrifft, ist dies möglich; für den einen Ring jedoch liefert die geringe Intensität schon Schwierigkeiten.

Von den verschiedenen von mir angestellten Versuchen wählen wir die folgenden:

a. Zuerst wurde das Licht durch Wrattensche Filter einigermaßen monochromatisiert. Sowohl hier wie in den folgenden Versuchen wurden die drei verschiedenen Schirme benutzt, der eine mit den Öffnungen, die Glasplatte mit Lykopodium und die mit Quecksilber. Die faserige Struktur in der Mitte des zentralen Beugungsfleckes verschwand und änderte sich in eine körnige. Auf größerem Abstande vom Mittelpunkte blieben die Fasern im zentralen Flecke bestehen. Hierzu muß bemerkt werden, daß die Länge der einzelnen Fasern nicht proportional mit dem Radius wächst. Die Fasern in der Nähe der Peripherie sind verhältnismäßig viel länger wie die unweit vom Mittelpunkte.

b) Dann arbeitete ich mit einer Natriumlichtquelle. Jetzt wurde der ganze zentrale Fleck sehr schön körnig, auch an seiner Peripherie. Der erste Ring war nur ganz schwach sichtbar. Es ist schwierig, zu sagen, ob er etwas Radiales aufweist. Beim Aufleuchten der Lichtquelle sieht man ab und zu sehr deutlich einzelne *Punkte* auch in dem Ringe einen kurzen Augenblick hervortreten. Die Natriumflamme war die eines Bunsenbrenners, in den ein Löffel metallisches Natrium gebracht worden war. Obgleich starkes Licht und eine hohe Temperatur der Flamme ein sehr intensives Natriumlicht liefern können, wie es z. B. von du Bois[1]) beschrieben wurde, so sind diese vermieden worden. Dies geschah zur Erlangung einer größeren Monochromatie. Da also die Lichtquelle schwach war, wurden die Beobachtungen nicht mit einem Fernrohre, sondern mit dem bloßen Auge gemacht. Die Glasplatte war kurz vor dem Auge aufgestellt, das sich selbst auf die Lichtöffnung akkommodierte. Die Beobachtungen fanden statt in einem absolut dunklen Raume. Die Flamme befand sich in einem vollkommen abschließenden eisernen Kasten mit einem Abfuhrrohr zur Außenluft, während der Löffel mit Natrium durch ein in die Kastenwand passendes Zylinderchen in die Flamme geführt werden konnte, ohne daß, wie es sonst der Fall sein müßte, Licht durch mehr als eine einzelne feine Öffnung ausstrahlte.

6. Bei *weißem* Lichte sind die Erscheinungen ganz anders wie bei monochromatischem Lichte. Anstatt von (2) muß

1) H. du Bois, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 165. 1892.

man dann eine Summe ähnlicher Ausdrücke für die verschiedenen Farben nehmen, so daß man anstatt i_{ab} schreiben kann:

$$S\, i_{ab}.$$

Das Summierungszeichen bezieht sich auf die verschiedenen Farben. Die Intensitätsverteilung $S\, i_{ab}$ ist nun ein Streifensystem mit einer beschränkten Anzahl von Streifen, einem hellen Streifen in der Mitte und zu den beiden Seiten einen hellen und einen dunklen, auf einigem Abstande $S\, i_{ab} = 0$; denn wo die eine Wellenlänge einen positiven Wert von $\cos(\varphi_a - \varphi_b)$ gibt, da gibt eine Wellenlänge, die nur wenig von der ersten abweicht und deshalb unserem Auge denselben Eindruck macht, einen negativen Wert. Bei weißem Lichte hat man also die Superposition eines uniformen Feldes und *schmaler* Streifensysteme, welche einander in der Nähe des Mittelpunktes durchkreuzen.

Hieraus kann man schließen: *Wenn* die klassische Theorie die von v. Laue untersuchten Erscheinungen zu erklären imstande ist, so sind *diese* Streifensysteme die von ihm beobachteten Fasern. Aber *ob* die Theorie die Erklärung geben kann, bleibt bis jetzt noch einigermaßen zweifelhaft. Man muß nämlich im Auge behalten, daß in jedem elementaren Streifensystem a, b die Intensität wechselt zwischen -2 und $+2$, während sie in dem homogenen Felde den viel größeren Wert n hat. Gibt es z. B. 10000 Körner, so werden bei der Superposition eines einzelnen Streifensystemes auf das homogene Feld Schwankungen von 10002—9998 auftreten, was natürlich unmerkbar sein würde.

Ein einziges Streifensystem ist also nicht sichtbar. Aber die Verbindungslinien von je zwei Öffnungen und deshalb auch die senkrecht zu diesen Linien stehenden Streifensysteme haben alle möglichen durch den Zufall bestimmten Richtungen. Streifen, welche auf dem Hintergrunde n sichtbar sind, können entstehen, wenn eine Anzahl von Streifensystemen zufälligerweise so wenig in der Richtung abweichen, daß auf nicht zu großem Abstande vom Mittelpunkte die Maxima $(+2)$ fast gänzlich mit denen des anderen zusammenfallen. Die Frage, ob die klassische Theorie das Phänomen erklären kann, kann also in folgender Weise formuliert werden:

I. Ist eine solche zufällige Zusammenhäufung von Streifensystemen in bestimmter Richtung nach den Wahrscheinlichkeitssätzen in genügendem Maße zu erwarten?

Die theoretische Erörterung dieser Frage werde ich beiseite lassen. Nur das Folgende möge bemerkt werden: In Wirklichkeit werden viele Streifensysteme herausfallen. Man arbeitet nämlich nicht mit einem leuchtenden Punkte, sondern mit einer Lichtquelle von gewisser Ausdehnung (Öffnung im Schirm). Jeder Punkt derselben gibt ein eigenes Beugungsbild, und zwar alle dasselbe, aber ein wenig übereinander verschoben. Dadurch werden die feineren Streifensysteme ausgewischt, und zwar verschwinden sie gänzlich, da $\cos(\varphi_a - \varphi_b)$ den Mittelwert Null hat. Da nun der Abstand der Streifen a, b umgekehrt proportional ist mit dem Abstande a, b, wird jedes Streifensystem verschwinden, das an zwei Öffnungen oder Körnern sichtbar wird, deren Abstand etwas groß ist. Es bleibt jedoch die Frage offen, ob dieses Verschwinden einer Anzahl von Streifensystemen wohl die Sichtbarkeit erhöht.

7. Man kann die Erscheinungen auch in einer anderen Weise auffassen (obgleich natürlich äquivalent mit der obenstehenden). Man kann nämlich zuerst für eine Wellenlänge die resultierende Intensitätsverteilung berechnen und alle diese Resultate für die verschiedenen Wellenlängen superponieren (*Si*). Man muß hier im Auge behalten, daß dieselbe Intensität, welche für eine bestimmte Wellenlänge λ in einem gewissen Punkte P auftritt, für eine andere Wellenlänge λ im Punkte P' gefunden wird, der mit 0 und P auf einer geraden Linie liegt; so daß $OP : OP' = \lambda : \lambda'$.

Nun ist nach der klassischen Theorie die Intensitätsverteilung i für ein bestimmtes λ körnig. Geht λ in λ' über, so werden die hellen und dunklen Flecke in radialer Richtung verschoben. Wir werden dies die „spektrale Verschiebung" nennen.

In dieser Weise werden sich natürlich bei dem Übergange von homogenem zu zusammengesetztem Lichte aus den Körnern Fasern bilden. Exner[1]) meinte, daß die beobachteten Fasern in dieser Weise gänzlich erklärt werden könnten.

1) F. M. Exner, Sitzungsber. Akad. Wien 76. p. 522. 1877; Ann. d. Phys. 9. p. 239. 1880.

v. Laue bezweifelte dies. Er bemerkte, daß in einem von seinen photographischen Bildern der Beugungsfigur einer Platte mit Lykopodium die Fasern in dem ersten Beugungsring länger sind, als aus der spektralen Verschiebung zu erklären wäre. (Vgl. auch § 5 Schluß.)

8. Meines Erachtens hat v. Laue hier übersehen, daß das Ineinanderfließen der hellen Flecke und ebenso der dunklen Streifen sich bilden kann, deren Länge größer ist als die Länge l, zu der jeder Fleck ausgedehnt wird.

Betrachten wir verschiedene von 0 ausgehende Linien. Wegen der zufälligen Verteilung der hellen und dunklen Flecke (eine Folge der zufälligen Verteilung der Lykopodiumkörner) werden auf dem einen Radius die dunklen Flecke einander etwas näher liegen wie auf dem anderen. Auf einem bestimmten Abstande vom Mittelpunkte wird man also auf dem einen Radius eine etwas mehr dunkle Linie sehen wie auf dem anderen. Dies würden die Fasern sein. Die Frage ist:

II. Genügt diese zufällige Prädisposition zum Ineinanderfließen, welche für einige Linien nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwarten ist (und welche nach den gewöhnlichen Gesetzen der Optik nur durch die unregelmäßige Verteilung der beugenden Teilchen hervorgerufen wird), um Fasern von der beobachteten Länge hervorzurufen?

Es ist klar, daß die Fragen I und II im Grunde auf dasselbe hinauskommen.

Nur wenn diese Fragen verneinend beantwortet werden müssen, so würde man den Schluß ziehen, daß die klassische Optik nicht imstande ist, die Beobachtungen zu erklären. Man müßte dann annehmen, daß entweder schon im homogenen Lichte radiale Fasern bestehen, was, wie oben schon bemerkt wurde, schwierig ist, direkt zu unterscheiden, und worauf die mit Natrium gemachten Versuche keinesfalls hinweisen, oder aber, daß längs einiger Radien, außer der oben erwähnten zufälligen Prädisposition noch eine *andere* besteht. Sowohl das eine wie das andere würde uns nötigen, die Fundamente der Beugungstheorie zu ändern.

Was das Ineinanderfließen der durch die spektrale Verschiebung entstandenen Fasern betrifft, so ist es klar, daß dies desto früher geschehen wird, je länger sie sind. Nun haben die durch die spektrale Verschiebung hervorgerufenen Fasern

eine Länge proportional dem Abstande zu dem Mittelpunkte 0; das Ineinanderfließen wird also auf einigem Abstande von 0 öfter stattfinden als in der Nähe dieses Punktes. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß, wie wir in § 5 sahen, die Länge der Fasern in der Nähe der Peripherie mehr zunimmt, als der Proportionalität mit dem Abstande zum Mittelpunkte entsprechen würde.

9. Schließlich werde ich noch einige Versuche beschreiben, welche (mitsamt dem Versuche mit dem Natriumlichte) meine Auffassung der Erscheinung stützen.

Bei der Beugungserscheinung von einem Schirme mit fünfzig Öffnungen ist es möglich, auf sehr direkte Weise zu zeigen, daß die Beugungsfigur in der Tat aus Interferenzstreifen aufgebaut ist. Um dies experimentell zu beweisen, war das Okular des Teleskopes auf einem Wägelchen befestigt, das auf einem Gleise schnell hin und her geschoben werden konnte. Es ist klar, daß bei einer Bewegung des Wägelchens die Struktur des in der fokalen Ebene des Teleskopes geformten Beugungsbildes in einer Richtung senkrecht zu der Bewegung ausgewischt wird. Wenn jedoch ein Interferenzbündel in der Bewegungsrichtung liegt, so wird dieses intakt bleiben.

In der Tat, wenn man das Okular in der angegebenen Weise schnell hin und her bewegt, so sieht man, daß 1. die faserige Struktur des Beugungsbildes übergeht in einen homogenen Fleck, auf dem sich 2. in der Richtung der Bewegung sehr schön ein Interferenzbündel abzeichnet.

Bewegt man das Okular auf willkürliche Weise, doch so, daß es stets scharf auf den Lichtpunkt des bleiernen Schirmes eingestellt bleibt, so sieht man auf einem homogen beleuchteten Hintergrunde radiale Interferenzbündel rotieren.

Dieser Versuch gelingt nicht mehr mit einem Schirme mit einer sehr großen Anzahl von Öffnungen. Wahrscheinlich ist die Ursache hiervon, daß bei einer sehr großen Öffnungszahl die Anzahl der Interferenzbündel, welche ein und dieselbe Richtung hat, sehr groß ist. Der Abstand der Lichtmaxima in diesen Bündeln ist im allgemeinen sehr verschieden. Man wird deshalb bei der Superposition nur den zentralen Streifen behalten, und ein ganzes Bündel Interferenzstreifen in der Bewegungsrichtung wird nicht beobachtet werden.

Der zweite zu beschreibende Versuch rührt von Prof.

H. A. Lorentz her. Der ihm zugrunde liegende Gedankengang war der folgende: Wenn bei Benutzung von rein monochromatischem Lichte die ungleiche Verteilung des Lichtes granular ist, so wird der faserige Charakter des Beugungsbildes durch die spektrale Verschiebung der Körner vom Violett zum Rot entstehen. Aber wenn nun wirklich die spektrale Verschiebung, die die Natur der Erscheinung mit sich bringt, die einzige Ursache des Entstehens der Fasern ist, so muß offenbar eine zweite künstlich hervorgerufene spektrale Verschiebung der Körner bewirken, daß die Fasern nicht länger radial gerichtet sind. Es gelingt in der Tat, die Fasern auch in anderer als radialer Richtung hervorzurufen. Wenn man vor dem Objektive des Teleskopes, zwischen dieser Linse und der beugenden Platte ein Prisma aufstellt[1]), dann werden alle Beugungsbilder vom Violett zum Rot in einer bestimmten Richtung verschoben, und zwar das rote Bild am meisten. Anstatt des Lichtpunktes in der Mitte der runden Beugungsfigur, der das Bild ist der Öffnung in dem bleiernen Schirme, entsteht nun ein Lichtstreifen AB, am einen Ende A rot und am anderen Ende B violett gefärbt. Betrachtet man die nun entstandene verzerrte Beugungsfigur, und zwar auf der Fortsetzung von AB auf die Seite von B, so wird man an einen Punkt P kommen, wo die ursprüngliche, für die Beugungsfigur charakteristische, spektrale Verschiebung aufgehoben wird durch die superponierte, durch das Prisma hervorgerufene spektrale Verschiebung. In der Nähe dieses Punktes muß die Struktur granulär sein, während die neu gebildeten Fasern auf größeren Abstand von diesem Punkte nach demselben gerichtet sein müssen. Und nun gelingt es wirklich ganz leicht, diese Erscheinungen wahrzunehmen.

Auch dieser Versuch liefert also einen Beweis dafür, daß die Fasern in der spektralen Verschiebung ihre Ursache finden. Man sieht sie am besten, wenn man vor das Auge einen Wrattenschen Filter hält. Mit einer solchen Glasplatte, die vor dem linienförmigen Spektrum AB nur einen Teil im grünen zur Länge von ca. $^1/_6\,AB$ durchließ, wurde in der unmittelbaren Nähe des Punktes P eine körnige Struktur wahrgenommen, gänzlich von derselben Art wie die, welche unter

1) Man kann auch ein kleines Prisma zwischen das Okular und das Auge halten.

gewöhnlichen Umständen in der Nähe des Punktes O gesehen wurde. In größerem Abstande von P sah man Streifchen radial zu P gerichtet; die Länge dieser Streifchen war desto größer, je weiter man von P entfernt war. Die nebenstehende Figur kann die Sache weiter erläutern.

CC' sei der durch den Filter hindurchgehende Teil des linearen Spektrums AB. Wir wollen die beiden extremen durchgelassenen Farben betrachten, für welche das Bild in C und C' fällt, welche Farben wir mit C und C' andeuten können. λ und λ' seien ihre Wellenlängen, so daß, da A das rote Ende von AB ist, $\lambda > \lambda'$ ist.

Wir sehen zum Beispiel, mit der Farbe C allein arbeitend, ein helles Körnchen im Punkte Q. Dann würde, wenn nur das Licht C' benutzt wurde, der korrespondierende helle Fleck im Punkte Q' gesehen werden, der gefunden wird, indem man $C'Q'$ parallel zu CQ zieht und die Länge von $C'Q'$ bestimmt durch die Proportionalität

$$CQ : C'Q' = \lambda : \lambda' .$$

Für zwischenliegende Farben werden die Lichtflecke zwischen Q und Q' fallen, und zwar, wie man leicht sieht, wenn die Länge CC' ziemlich klein ist, auf der kurzen geraden Strecke QQ'. Die Fortsetzung hiervon schneidet die von AB im Punkte P, wovon die Lage bestimmt wird durch die Gleichung

$$CP : C'P' = \lambda : \lambda' . \tag{4}$$

Hieraus geht hervor, daß die Lage von P unabhängig davon ist, um *welches* Lichtstreifchen QQ' es sich handelt. Weiter stellt es sich heraus, daß, wenn RR' ein zweites Lichtstreifchen ist, die Längen QQ' und RR' sich verhalten wie die Abstände $Q'P$ und $R'P$.

Ganz in der Nähe von P waren die Linien so kurz, daß kein Unterschied mit den Körnern wahrgenommen werden konnte, und wenn die Farbe C gerade in P ein Lichtfleckchen gab, so würde das korrespondierende Lichtfleckchen für die Farbe C' damit zusammenfallen, wie aus (4) folgt. Natürlich folgt aus dem Auftreten eines Lichtfleckchens in P, daß man ohne Prisma im korrespondierenden Punkte des Bildes ein kurze, radial gerichtete Linie von der Länge CC' sehen würde.

Es möge speziell bemerkt werden, daß das Fehlen von Fasern in der unmittelbaren Nähe von P *beweist*, daß mit homogenem Lichte keine Fasern wahrgenommen werden und daß die, welche man mit nicht-homogenem Lichte wahrnimmt, durch die in § 7 erwähnte spektrale Verschiebung verursacht werden. Es ist nämlich deutlich, daß, wenn man schon mit homogenem Lichte in der Nähe von P ein längs CP gerichtetes Streifchen CP hat, dies nie durch das Prisma zu einem Punkte gemacht werden kann.

Schließlich muß das Folgende bemerkt werden. Daß in dem Versuche mit dem Prisma die Fasern „radial" gerichtet sind nach P hin, gilt nur bei nicht zu großen Abständen von P. In Wirklichkeit verlaufen die Linien, über welche die Fasern fallen, ungefähr wie in der Figur durch L, L' angedeutet worden ist. Um dies zu erklären, müßten wir hier zu sehr auf Details eingehen.

(Eingegangen 1. August 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

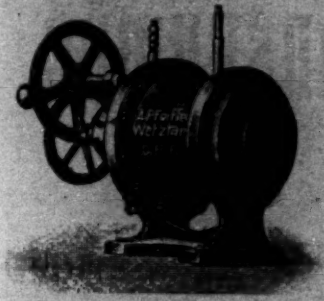
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

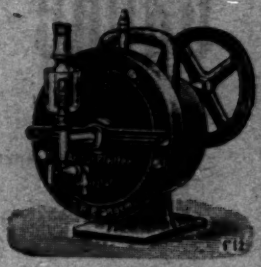
System Pfeiffer, D. R. P.



Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

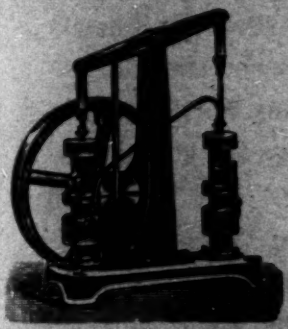
Neukonstruktionen nach Angabe.

System Gaede, D. R. P. angemeldet



Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.



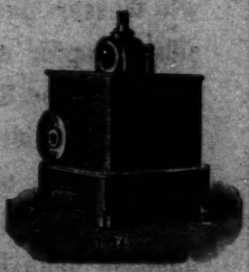
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

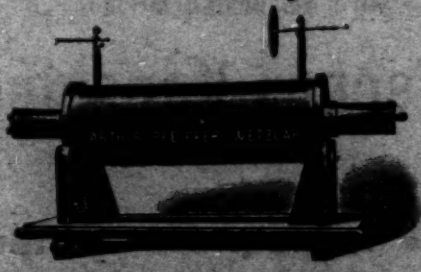
Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrations-schaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	Ragnar Lundblad. Zur Theorie des Opaleszenzlichtes . .	581
2.	Edgar Meyer. Nachtrag zur Arbeit: „Über die atomistische Struktur der Elektrizität" von R. Bär	628
Namenregister zum Jahrgang 1918		629

Zur Beachtung.

Zu dem Aufsatz Professor Dr. Stenström: „Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra", enthalten in Nr. 21 der „Annalen der Physik", gehört eine Tafel, die bis zur Ausgabe des Heftes nicht mehr rechtzeitig fertiggestellt werden konnte und die daher nachträglich diesem Heft Nr. 24 beigegeben wird.

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 24.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. *Zur Theorie des Opaleszenzlichtes;* *von Ragnar Lundblad.*

Die Frage, wie die Extinktion des Lichtes in Gasen zustande kommt, ist bereits öfters von verschiedenen Standpunkten aus behandelt worden, ohne daß sich eine allgemein angenommene Anschauung ergeben hätte. Die experimentellen Beiträge zur Diskussion sind sehr spärlich geblieben, wie es ganz natürlich ist in einem Falle, wo eigentliche Laboratoriumsversuche ausgeschlossen sind wegen der Geringfügigkeit des zu beobachtenden Effektes in experimentell herstellbaren Gasschichten. Die Forschung ist bis jetzt hauptsächlich auf die Extinktion in den langen Schichten der irdischen Atmosphäre beschränkt gewesen. Die Zusammensetzung der atmosphärischen Schichten ist aber unserer Beeinflussung entzogen, und die Bemühungen der Wissenschaft sind darum kaum weiter gedrungen als bis zur ziemlich rohen Bestätigung der bekannten Rayleighschen Gesetze der Extinktion und des Polarisationszustandes des zerstreuten Lichtes. Was sich aber *hinter* der Rayleighschen Formel

$$h = \frac{32\,\pi^3 (n-1)^2}{3\,N\,\lambda^4}$$

verbirgt, ist stets eine theoretische Frage geblieben, und die Theorie hat während der letzten zwei Jahrzehnte schon mehrere verschiedene Antworten versucht.

Als diese Formel zum ersten Male in ihrer obigen Gestalt abgeleitet wurde[1]), erfolgte dies unter der Voraussetzung, daß die Extinktion durch die Anwesenheit kleiner dielektrischer Kugeln im Medium verursacht würde. N wäre dann die Anzahl der Kugeln in der Volumeinheit und n der Brechungsexponent des durch die eingebetteten Teilchen modifizierten Mediums. Die Ableitung schloss sich also nahe an diejenigen Vorstellungen an, welche die früheren Theorien desselben

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 47. p. 375. 1899.

Verfassers begründeten und welche die Extinktion in der Atmosphäre *durch deren Staubgehalt* erklären wollten.

Schon in der angeführten Abhandlung sprach indessen Lord Rayleigh einen neuen Gedanken aus, der bald die älteren Vorstellungen in der allgemeinen Auffassung ablöste. Er fragte sich, ob nicht schon die Gasmoleküle selber eine Inhomogenität des Mediums involvieren müßten, die sich in einer Extinktion kundgäbe. Das Resultat konnte er folgendermaßen zusammenfassen: „We may conclude that the light scattered from the molecules would suffice to give us a blue sky, not so very greatly darker than that actually enjoyed." Die Extinktion durch den Staub wurde also mit einer Extinktion *durch die einzelnen Moleküle* ersetzt.

Für die drei Jahre jüngere Theorie von Planck[1]) wurde diese Auffassung vom Ursprung der Extinktion maßgebend. Auch Planck sucht die Ursache der Extinktion in der Wirkung der einzelnen Moleküle und schließt dabei ausdrücklich jegliche Inhomogenität in Gebieten, die groß sind gegen die molekularen Entfernungen, aus. Was er in erster Linie beabsichtigt, ist, den inneren Mechanismus ausfindig zu machen, und er zieht zu diesem Zwecke seine frühere Theorie über die Strahlungsdämpfung von Resonatoren heran. Die Gleichung des schwingenden Dipols ist nach Planck[2])

$$Kf + Lf'' - \frac{2}{3c^3} f''' = Z_0',$$

wo f das elektrische Moment des Dipols, Z_0' die erregende Feldstärke und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet und K und L Konstanten sind. Das dritte Glied dieser Gleichung ergibt gerade die Dämpfung durch Strahlung, und demnach ist immer dieses Glied als das Charakteristische der Planckschen Theorie angesehen worden.

Diese Theorie ist jedoch nicht Einwänden seitens einiger Forscher entgangen. Zuerst wandte sich Mandelstam[3]) in einer Reihe von Aufsätzen, dann auch Oseen[4]) dagegen. Was ihnen bedenklich erschien, war gerade das Glied $-\frac{2}{3c^3} f'''$.

1) M. Planck, Berl. Ber. 1902. p. 470; 1904. p. 740.
2) M. Planck, Wied. Ann. **60**. p. 591. 1897.
3) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **23**. p. 626. 1907; Physik. Zeitschr. **8**. p. 608. 1907; **9**. p. 308 u. 641. 1908.
4) C. W. Oseen, Physik. Zeitschr. **17**. p. 341. 1916.

Sie wollten zeigen, daß die genauere Durchrechnung an der rechten Seite ein ebenso großes Glied erscheinen ließe und daß infolgedessen die Extinktion im Falle optisch homogener Substanzen in Fortfall käme. Gans und Happel[1]) sowie Lorentz[2]) glaubten dagegen, an dem angefochtenen Gliede noch festhalten zu müssen, wenn es sich um ein Gas handelte. Die von Mandelstam angeführten Gründe seien nur für die Kristalle überzeugend, wo die Moleküle geordnet sind; aber für die Gase, wo jedes Molekül sich nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen bewegt und die Moleküle folglich völlig unregelmäßig verteilt sind, sei der Beweis nicht stichhaltig. Hier treten uns also *die statistischen Eigenschaften der Gase* als entscheidender Grund entgegen. Aber nur *dadurch*, daß sie dem Strahlungsgliede den Eintritt in die Schwingungsgleichung ermöglichen.

Daß die statistischen Eigenschaften beobachtbaren Einfluß auf die Opaleszenzstrahlung ausüben müssen, war bereits ein paar Jahre vorher von Smoluchowski[3]) ausgesprochen. Die Vorstellungen über den Mechanismus aber waren bei ihm gänzlich andersartig. Denn er untersuchte die statistischen *Dichteschwankungen*, die sich *in endlichen Volumelementen* eines Gases abspielen, am auffallendsten in der Nähe des kritischen Punktes, und folgerte, daß sie eine „Körnigkeit" der Struktur bildeten, welche Opaleszenz erregen müßte, und zwar aus denselben Gründen, wie sie Lord Rayleigh für seine erste nichtmolekulare Theorie entwickelt hatte.

Daß auch die Dichteschwankungen gerade zur Rayleighschen Formel führen, wurde etwas später von Einstein[4]) an der Hand der Maxwellschen Mediumdynamik streng bewiesen. Ein etwas einfacherer, aber nicht völlig strenger Beweis ist auf denselben Grundlagen von Lorentz[5]) geliefert.

Diese beiden Quellen der Opaleszenzstrahlung, die molekulare Dämpfungsstrahlung und die Opaleszenzstrahlung der groben Dichteschwankungen, sind sie nun im Grunde eine und

1) R. Gans u. H. Happel, Ann. d. Phys. **29**. p. 291. 1909.
2) H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **18**. p. 92. 1910.
3) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**. p. 205. 1908.
4) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**. p. 1275. 1910.
5) H. A. Lorentz, Les Théories statistiques en Thermodynamique, p. 86. Leipzig, B. G. Teubner. 1916.

dieselbe, oder stellen sie zwei verschiedene Erscheinungen dar? Smoluchowski scheint geneigt zu sein, die Frage in letzterem Sinne zu beantworten. Nachdem er für Luft im Normalzustande einen Extinktionskoeffizienten vom Betrage $h = 3 . 10^{-3}$ aus den Dichteschwankungen berechnet hat, schreibt er[1]: „Nach Lord Rayleigh ist die Luft ein trübes Medium, dessen Teilchen T die Luftmoleküle selbst sind, und daraus erklärt sich die blaue Farbe des Himmels und die Lichtabsorption in der Erdatmosphäre. Rayleighs Berechnung ergibt für h (unter Annahme $N = 4 . 10^{19}$) den Wert $7 . 10^{-8}$. Obige Rechnung würde also beweisen, daß auch die lokalen Dichteunterschiede dabei in merklicher Weise mitspielen."

Das Verdienst, diese Frage zu einem aktuellen Probleme gemacht zu haben, gebührt jedoch Oseen[2], indem er die Extinktion in einen Rayleigh-Planckschen und einen Keesom-Einsteinschen Teil zerlegte, welche beide jeder für sich eine Extinktion vom Rayleighschen Betrage bewirken sollten, im ganzen also

$$h = 2 \cdot \frac{32 \pi^3 (n-1)^2}{3 N \lambda^4} .$$

Da dieses Ergebnis gewiß mit den Erfahrungen unverträglich ist, folgert er ganz richtig, daß in den Theorien irgendwo ein Fehler stecken müsse, sei es, daß schon die Maxwellschen Gleichungen fehlerhaft seien oder daß die Strahlungsdämpfung der Planckschen Dipole wegfallen solle.

Um diesen Problemen gerecht zu werden, scheint es mir unumgänglich zu sein, die beiden Ursachen der Extinktion von molekularen Gesichtspunkten aus zu untersuchen. Unsere Kenntnisse über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in dispergierenden Medien sind in den letzten Jahren durch Arbeiten von Sommerfeld[3], Esmarch[4], Nathanson[5] u. a. erheblich vertieft worden. Die Ergebnisse der neuen Betrachtungsweise hinsichtlich der Extinktion zu ermitteln, ist

1) M. v. Smoluchowski, l. c. p. 217.
2) C. W. Oseen, Physik. Zeitschr. 17. p. 233. 1916.
3) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 8. p. 841. 1907.
4) W. Esmarch, Ann. d. Phys. 42. p. 1257. 1913.
5) L. Nathanson, S.-A. Krak. Anz. (Bull. intern.) A. 1914. p. 335 und 29 S. Beibl. 38. p. 1083. 1914.

das Ziel dieses Aufsatzes. Möglicherweise sind einige diesbezügliche Resultate zuvor von Nathanson erkannt; seine Arbeit war mir jedoch des Krieges halber noch nicht zugänglich.

§ 1. Definition des Dichtezustandes.

Wir wollen uns im folgenden auf Gase beschränken, schließen also von vornherein aus unseren Überlegungen die Trübungen in Flüssigkeiten nahe am kritischen Punkte und in Lösungen am Entmischungspunkte aus. Das Gas wollen wir ein beliebiges Volumen ausfüllend denken, schneiden aber durch die auf irgendein Koordinatensystem bezüglichen Bedingungen

$$0 < x < L,$$
$$0 < y < L,$$
$$0 < z < L$$

einen Würfel aus, wo wir die physikalischen Verhältnisse ins Auge fassen wollen.

Die mittlere Dichte ϱ_0 soll im Würfel überall dieselbe sein. Wegen den Molekularbewegungen schwankt jedoch die Dichte in jedem Raumelemente um jenen Wert, so daß sie in einem bestimmten Augenblicke nicht ϱ_0, sondern $\varrho = \varrho_0(1+\delta)$ beträgt, wo δ eine kleine bald positive, bald negative Zahl ist.

Um unsere Aufgabe mathematisch formulieren zu können, müssen wir noch von der Dichte in einem *Punkte* (x, y, z) sprechen. Damit soll einfach die mittlere Dichte gemeint werden in einem Raumelemente, z. B. einer Kugel, die um den Punkt gelegt wird, und die möglichst klein gewählt werden soll, aber dennoch so groß, daß sie eine große Anzahl Moleküle umfaßt.

Die Dichteverteilung wird natürlich eine sehr verwickelte Funktion der Koordinaten sein, ist aber immer durch eine dreidimensionale Fourierreihe darstellbar. Wir setzen demgemäß

$$(1) \qquad \varrho = \varrho_0(1+\delta) = \varrho_0\left(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right),$$

wo m, n und p jedes für sich die Reihe der negativen und positiven ganzen Zahlen durchlaufen sollen und die Koeffizienten B nur vom absoluten Betrage der Parameter m, n und p, nicht von ihrem Zeichen abhängig sind.

Damit die Dichteverteilung im phänomenologischen Sinne völlig bestimmt sein mag, müssen noch die statistischen Gesetze ermittelt werden, welche die Größenverteilung der Koeffizienten B regeln. Diese Gesetze können, wie es Einstein[1]) gezeigt hat, aus den thermodynamischen Eigenschaften des Gases mittels des Boltzmannschen Prinzips gefunden werden. S sei die Entropie eines Zustandes von der statistischen Wahrscheinlichkeit W, R die Gaskonstante und N' die Zahl der Moleküle in einem Grammolekül. (Wir reservieren die Bezeichnung N für die Molekülzahl in einem Kubikzentimeter.) Dann schreibt sich dieses Prinzip:

$$S = \frac{R}{N'} \lg W + \text{konst.}$$

Die Konstante legen wir durch die Bedingung fest, daß W für das Entropiemaximum von der Größenordnung Eins sein muß, setzen mithin

$$W = e^{\frac{N'}{R}(S - S_0)}, \tag{2}$$

wo S_0 die größtmögliche Entropie des Systems ist. Streng genommen wäre hier noch ein Faktor von der Größenordnung Eins beizugeben, weil W auch für das Entropiemaximum natürlich doch nicht genau Eins beträgt. Da wir jedoch nur die verhältnismäßige Wahrscheinlichkeit verschiedener Zustände brauchen, können wir ihn ohne Gefahr unterdrücken.

Die Entropie unseres Systems beruht auf den jedesmaligen Werten der Parameter B, und wir nehmen an, daß jene Abhängigkeit ermittelt ist, so daß S als Funktion der B bekannt ist. Um die Bezeichnungen zu vereinfachen, ordnen wir ferner einstweilen die B in einer beliebigen Reihe $B_1, B_2, \ldots B_n$. Dann ist nach (2) die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im Gebiete zwischen B_1 und $B_1 + dB_1$, B_2 und $B_2 + dB_2$ usw. befindet:

$$dW = e^{\frac{N'}{R}(S - S_0)} dB_1 dB_2 \ldots dB_n.$$

Halten wir alle B bis auf eines, z. B. B_i, innerhalb der angegebenen Grenzen fest und fragen nach der relativen Wahrscheinlichkeit der Werte von B_i, so wird demgemäß die Antwort offenbar in einer analogen Gleichung

1) A. Einstein, l. c.

$$dW = e^{\frac{N'}{R}(S(B_i) - S(0))} dB_i \tag{3}$$

enthalten sein, wo wieder ein konstanter Faktor unterdrückt ist.

Wir wollen zunächst die Funktion $S(B_i)$ bestimmen. Eine jede Entropieänderung dS ist mit der begleitenden Energieänderung dU des Systems und der Arbeit dA, die man von außen beizubringen hat, um die elementare Veränderung durch äußere Einwirkung zu bewirken, durch die bekannte Gleichung

$$dS = \frac{dU - dA}{T}$$

verbunden. Der Energiegehalt unseres Systems ist aber vom Schwankungsprozesse unabhängig, somit $dU = 0$. Desgleichen sind die Temperaturschwankungen von den Dichteschwankungen unabhängig, so daß man für T die Temperatur des thermodynamischen Gleichgewichtes einsetzen darf. Die gesamte Entropieänderung, während B_i von Null bis auf seinen zufälligen Wert wächst, kann mithin durch einfache Integration gefunden werden:

$$S(B_i) - S(0) = -\frac{A}{T},$$

wo A die dem ganzen Systeme während des ganzen Vorganges zuzuführende Arbeit ist.

Die von der Masseneinheit eines Gases bei einer Dichteänderung $d\varrho$ geleistete Arbeit ist

$$-\frac{p\,d\varrho}{\varrho^2} = -\frac{RT}{M} \cdot \frac{d\varrho}{\varrho}$$

und folglich, wenn ϱ' die Dichte in einem Punkte für $B_i = 0$ bedeutet,

$$S(B_i) - S(0) = \frac{R}{M} \int \frac{d\varrho}{\varrho} \cdot \varrho'\, dx\, dy\, dz, \tag{4}$$

wo das Integral in bezug auf ϱ von ϱ' bis zu der durch B_i bestimmten Dichte, in bezug auf die Koordinaten über den ganzen Würfel zu erstrecken ist.

Die Größe ϱ' geht aus (1) hervor, falls man die mit B_i multiplizierten Glieder aus der Summation ausschließt. Wenn man diese Glieder in ein trigonometrisches Produkt zusammenfaßt und die Bezeichnung mit drei Indizes wieder einführt, läßt sich (1) schreiben

$$\varrho = \varrho' + 8\varrho_0 B_{m'n'p'} \cos\frac{\pi m' x}{L} \cos\frac{\pi n' y}{L} \cos\frac{\pi p' z}{L},$$

wo m', n' und p' diejenigen Indizes sind, die B_i charakterisieren. Durch Einsetzen dieses Ausdruckes in (4) wird erhalten

$$S(B_i) - S(0) = \frac{R}{M} \int \frac{8\varrho_0 \, dB_{m'n'p'} \cos\frac{\pi m' x}{L} \cos\frac{\pi n' y}{L} \cos\frac{\pi p' z}{L}}{\varrho' + 8\varrho_0 B_{m'n'p'} \cos\frac{\pi m' x}{L} \cos\frac{\pi n' y}{L} \cos\frac{\pi p' z}{L}} \cdot \varrho' \, dx\, dy\, dz.$$

Im Nenner ist das zweite Glied gegen das erste sehr klein. Wenn wir uns mit den zweiten Potenzen in B begnügen, können wir deshalb setzen

$$S(B_i) - S(0) = \frac{R}{M} \cdot 8\varrho_0 \int dB_{m'n'p'} \, dx\, dy\, dz \cos\frac{\pi m' x}{L} \cos\frac{\pi n' y}{L} \cos\frac{\pi p' z}{L} \left[1 - 8 B_{m'n'p'} \cos\frac{\pi m' x}{L} \cdot \cos\frac{\pi n' y}{L} \cdot \cos\frac{\pi p' z}{L}\right]$$

$$= -\frac{R}{M} \cdot 8\varrho_0 \cdot \frac{L^3 B^2_{m'n'p'}}{2}.$$

Durch Einsetzen in (3) bekommen wir endlich das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$dW = e^{-\frac{4N'\varrho_0 L^3}{M} \cdot B^2_{m'n'p'}} dB_{m'n'p'},$$

oder wenn wir noch anstatt N' die Anzahl N der Moleküle in 1 cm³ des Gases einführen

$$dW = e^{-4NL^3 B^2_{m'n'p'}} dB_{m'n'p'}. \tag{5}$$

Dieses Verteilungsgesetz, das die statistische Definition des Dichtezustandes abgibt, ist dem Gaussschen Fehlergesetze analog. Positive und negative Abweichungen sind ebenso wahrscheinlich, d. h. wenn wir mitteln

$$\overline{B_{mnp}} = 0,$$

während das mittlere Quadrat gegeben ist durch die Gleichung

$$\overline{B^2_{mnp}} = \frac{1}{8NL^3}, \tag{6}$$

und die mittlere vierte Potenz durch die Gleichung

$$\overline{B^4_{mnp}} = \frac{3}{64N^2L^6} \tag{6a}$$

§ 2. Über die Eigenschaften der molekularen Resonatoren.

Die historische Einleitung, welche diesem Aufsatze vorausgeschickt wurde, mag wohl gezeigt haben, wie wenig wir zurzeit von einer abgeschlossenen Extinktionstheorie sprechen dürfen, wie weit die Theorie noch von ihrer endgültigen Vollendung entfernt ist. Diese Sachlage kann nicht ohne Einfluß auf unsere Darstellung bleiben. Sie bewirkt, daß die Aufgabe, eine möglichst umfassende Theorie zu schaffen, gegenüber derjenigen, eine einfachere, aber durchsichtigere zu gestalten, zurücktreten muß.

Deswegen nehmen wir an, daß die Gasmoleküle alle *derselben Art* sind und daß sie in optischer Hinsicht durch die Schwingungen *eines einzigen, isotrop gebundenen Elektrons* erschöpfend gekennzeichnet sind. Als Molekularresonatoren betrachtet, seien sie durch ihre Frequenz ω_0 im ungedämpften Zustande und durch ihre Dämpfung bestimmt. Außer der Strahlung nehmen wir dabei noch eine dissipative Kraft an. Die Schwingungsgleichung des Resonators wird demnach

$$\frac{d^2\mathfrak{p}}{dt^2} + g\frac{d\mathfrak{p}}{dt} + \omega_0^2\mathfrak{p} - \frac{2e^2}{3mc^3}\frac{d^3\mathfrak{p}}{dt^3} = \frac{e^2}{m}\mathfrak{E}', \tag{7}$$

wo $\mathfrak{p}$ das elektrische Moment des Dipols, m die Masse und e die Ladung des Elektrons bedeutet, g eine Konstante ist und endlich $\mathfrak{E}'$ für die erregende elektrische Kraft steht.

§ 3. Über die erregende Kraft.

Die erregende elektrische Kraft fassen wir als die Summe von der einfallenden Welle und den Zustrahlungen aller übrigen Resonatoren des Systems auf. Das heißt, wir setzen

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \sum_M \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\,\frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}. \tag{8}$$

Hier bezeichnet der Index M', daß die rot am Orte des soeben betrachteten Moleküls M' zu vollführen sind. Die Summation ist über sämtliche Moleküle M, nur M' ausgenommen, auszuführen. Der Abstand zwischen den Molekülen M' und M ist mit r bezeichnet. Endlich bedeutet $\mathfrak{E}_0$ die Außenwelle und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Der obige Ansatz (8) schließt noch eine wichtige Voraussetzung ein, und zwar, daß *die Maxwellschen Gleichungen in*

den intermolekularen Zwischenräumen gültig seien. Um dessen gewiß zu sein, macht Planck[1]) die Einschränkung, daß der Abstand zweier benachbarter Moleküle groß sei gegen die Lineardimensionen eines Moleküls. Ich glaube, daß es besser ist, die Voraussetzung in ihrer obigen Gestalt beizubehalten. Denn selbst die Plancksche Annahme wird uns gegenwärtig nicht mehr unbedingt von den theoretischen Bedenken gegenüber den Maxwellschen Gleichungen befreien. Hat doch Oseen[2]) gezeigt, daß insofern das Atom nach dem Bohrschen Modelle konstruiert ist, die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen innerhalb einer umschließenden Kugel vom Radius 10^{-4} cm suspendiert ist, und daß also jene vielfach benutzte Annahme über die innere Bauart mit einer Verwendung der Maxwellschen Gleichungen in Gasen bei gewöhnlichem Drucke nicht zu vereinen sei. Vom theoretischen Standpunkte aus wird man mithin zunächst die Hinlänglichkeit der Einschränkung von Planck bezweifeln. Vom experimentellen Standpunkte aus muß man andererseits ihre *Notwendigkeit* anzweifeln. Denn die Erfahrung hat die Lorentzsche Elektronentheorie als sehr geeignet erwiesen, die wirklich beobachteten optischen Erscheinungen auch bei sehr großen Dichten darzustellen. Indem wir uns in bezug auf die Benutzung der klassischen Elektrodynamik sowie betreffs der Eigenschaften der molekularen Resonatoren bzw. deren Schwingungsgleichung auf die Basis der Lorentzschen Theorie stellen, mögen wir darum von vornherein einen Gültigkeitsbereich unserer Theorie erwarten, welcher, insofern wir die Rechnungen genau durchzuführen vermögen, betreffs der erlaubten Lagerungsdichte der Teilchen wahrscheinlich mit der Lorentzschen zusammenfallen wird.

Das erste Glied im Ausdrucke für die erregende Kraft ist die einfallende Welle. Nach diesem Ansatze würde also diese Welle nach den im Vakuum herrschenden Gesetzen auch in den ponderablen Körper eindringen. Aber von einer solchen Welle spüren wir in der Tat nichts. Statt deren breitet sich vom Rande des Mediums eine andere Welle aus, deren Phasengeschwindigkeit im allgemeinen von der Geschwindigkeit im

1) M. Planck, l. c. p. 476.
2) C. W. Oseen, Physik. Zeitschr. 16. p. 395. 1915.

Vakuum verschieden ist. Das ist nur so zu erklären, daß die Strahlung der molekularen Resonatoren einen Bestandteil enthält, der die einfallende Welle auslöscht, und dazu noch einen, der als eine im Medium mit der Phasengeschwindigkeit fortschreitende Welle zum Vorschein kommt.

Diese Betrachtungsart hat sich in den letzten Jahren immer bewußter durchgearbeitet. Einige hierher gehörige Vorstellungen verspürt man bereits in einer im Jahre 1905 erschienenen Arbeit von v. Laue.[1]) Genauer werden sie von Esmarch[2]) in seiner wichtigen Abhandlung über die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in ponderablen Körpern entwickelt. Er untersucht die Veränderungen der Primärwelle beim Durchgang durch die nächste Resonatorenschicht wegen der dort erregten Strahlung und zeigt, daß sie sich in einer von der Signalgeschwindigkeit abweichenden Phasengeschwindigkeit äußern. Beim Integrieren findet er sodann für die durchgehende Welle eine Formel, die ein Glied enthält, das gerade die einfallende Welle aufhebt.

Das wichtige Ergebnis, welches in dieser Entdeckung steckt, ist wohl am klarsten von Oseen[3]) ausgesprochen. Er hat auch eine sehr glückliche mathematische Methode zur Trennung der beiden Bestandteile der Resonatorstrahlungen ausgearbeitet, deren wir uns im folgenden bedienen wollen.

Diese Methode[4]) sowie die ursprüngliche Esmarchsche setzt jedoch voraus, daß die Resonatoren so dicht gelagert sind, daß man das Summieren über alle Resonatoren durch ein Integrieren über alle Volumenelemente ersetzen darf, und dies konstituiert eine neue Annahme, die auch für uns unvermeidlich ist, *daß die Moleküllagerung eine so dichte ist, daß die molekulare Diskontinuität dabei ohne Einfluß ist, oder doch die augenblicklichen Abweichungen beim Mitteln über die kleinsten für Beobachtungen ausreichenden Zeitintervalle sich aufheben.* Freilich werden wir nachträglich die praktische Bedeutung dieser Einschränkung, die sich in die meisten Theorien während des Ganges der Untersuchung einschleicht, weit geringfügiger finden, als man anfänglich zu vermuten geneigt wäre.

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 18. p. 550. 1905.
2) W. Esmarch, l. c.
3) C. W. Oseen, Physik. Zeitschr. 16. p. 404. 1915.
4) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1915.

Unsere Voraussetzungen über die Lagerungsdichte lassen offenbar ein sehr weites Verwendungsgebiet für die Theorie zu. Wenn wir dieses Verhältnis ganz ausnutzen wollen, müssen wir aber unumgänglich die Unregelmäßigkeiten, welche in den Wechselwirkungen der Resonatoren auftreten, berücksichtigen. In der Regel ist dieses Problem nur durch eine ausweichende Voraussetzung behandelt worden, und auch wenn es, wie in einer neuerdings erschienenen Theorie von Buchwald[1]), im ersten Ansatze vollauf berücksichtigt ist, ließen sich jedoch die Rechnungen nicht bis zu verwertbaren Formeln durchführen. Das Problem in seiner größten Weite würde auch gewiß schwierig sein. Wir wollen es nur in der ersten Näherung behandeln, und zwar in der Weise, daß wir bei der Ermittlung des zerstreuten Lichtes die Abweichungen der Resonatorenschwingungen vom Schwingungszustande im homogenen Körper mit in die Berechnung ziehen, bei der Berechnung dieser Abweichungen gleichwohl so rechnen, als ob die Resonatorenschwingungen ganz regelmäßig verliefen.

§ 4. Berechnung der erregenden Kraft und des Resonatormomentes.

Unter dem Ausdrucke „die äußere Welle" wollen wir im folgenden die Resultierende aller Erregungen verstehen, die von schwingenden Elektronen außerhalb des in Betracht stehenden kubischen Gebietes herrühren, mithin in erster Linie die von den Elektronen der Lichtquelle stammenden Erregungen, aber sodann auch die von den äußeren Molekülen des Gases ausgehenden.

Zu der Erregung durch die äußere Welle sind nach (8) noch die Einzelerregungen der Moleküle des Würfels hinzuzufügen, und, wie bereits erwähnt, wäre das durch eine Integration auszuführen. Durchaus unbedenklich ist ein solcher Übergang von Summation zu Integration jedoch nicht. Nahe an dem Molekül, dessen erregende Kraft wir berechnen wollen, müssen wir ja stets unregelmäßig angeordnete Nachbarmoleküle annehmen, die mitunter sehr große Wirkungen ausüben. Diesen Umstand würde die Integration gänzlich verwischen, was wenigstens vor einer diesbezüglichen Untersuchung nicht er-

1) E. Buchwald, Ann. d. Phys. 52. p. 775. 1917.

wünscht wäre. Wir wollen darum den Würfel in drei Teile zerlegen, indem wir um das Molekül rings zwei Kugelflächen mit den Radien r_0 und r_1 legen. Der Radius r_0 sei so klein abgemessen, daß die zugehörige Kugelfläche nie von dem Mittelpunkte eines Fremdmoleküls geschnitten wird. Er wird somit mit der Länge, die in der kinetischen Gastheorie als „Moleküldurchmesser" figuriert, zusammenfallen. Auch der Radius r_1 sei klein gegen die Wellenlänge, doch so, daß der Kugelraum immer noch möglichst viele Moleküle enthält. Da die erregende elektrische Kraft offenbar unter Ausschluß der vom betrachteten Molekül selber erzeugten elektrischen Kräfte zu berechnen ist, gibt die innere Kugel r_0 zu ihr keinen Beitrag. Von den Molekülen in der Kugelschicht $r_0 < r < r_1$ kommen, wie erwähnt, unregelmäßige, aber zum Teil starke Felder. Hier wollen wir die Summation beibehalten. Endlich liefern die Moleküle im dritten Raumgebiete $r > r_1$ einen Anteil, der im großen und ganzen als regelmäßig angesehen werden darf. Zu seiner Berechnung wollen wir Integration benutzen. Wir schreiben folglich:

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 &+ \sum_{r_0 < r < r_1} (M)\, \mathrm{rot}_{M'}\, \mathrm{rot}_{M'}\, \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \\ &+ \int_{r > r_1} \mathrm{rot}_{M'}\, \mathrm{rot}_{M'}\, \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \cdot N(x, y, z)\, d\omega, \end{aligned}\right.$$

wo $N(x, y, z)$ die auf die Volumeinheit bezogene Molekülzahl an einem Punkte (x, y, z) im Volumelement $d\omega$ ist.

Die Gleichung (9) legt $\mathfrak{E}'$ als Funktion des Schwingungszustandes im ganzen Körper fest; andererseits ist jedes einzelne $\mathfrak{p}$ durch die lokale $\mathfrak{E}'$ wegen (7) bestimmt. Wir vermögen mithin $\mathfrak{E}'$ sowohl wie $\mathfrak{p}$ nur durch sukzessive Näherungen zu ermitteln. Laut der Auseinandersetzungen des vorigen Paragraphen wollen wir zuerst $\mathfrak{E}'$ aus (9) berechnen unter der Annahme, daß $\mathfrak{p}$ überall genau so ist, wie wenn keine Dichteschwankungen stattfänden. Wir bekommen dadurch $\mathfrak{E}'$ in der ersten Annäherung, die ersten Potenzen der Parameter B_{mnp} allein enthaltend, und aus (7) auch $\mathfrak{p}$ in derselben Annäherung. Wenn wir sodann den neuen Wert von $\mathfrak{p}$ der Berechnung der Feldstärke in oder außer dem Würfel zugrunde

legen, erhalten wir diese in der zweiten Annäherung, B_{mnp} in der zweiten Potenz enthaltend. Mit diesem bleiben wir stehen. Wenn wir die Näherungen noch weiter fortsetzen sollten, so würden wir allerdings neue Glieder auch in B und B^2 auffinden; sie sind indes gegen die vorherigen zu vernachlässigen.

Bevor wir uns an die erstmalige Integration von (9) machen, wollen wir einen Vektor $\mathfrak{P}$ durch die Gleichung

$$N_0 \mathfrak{p} = \mathfrak{P} e^{i\omega\left(t - \frac{n_0 x}{c}\right)} \tag{10}$$

einführen, wo N_0 die mittlere Molekülzahl und n_0 der normale Brechungsindex des Gaswürfels ist. Natürlich dürfte n_0 etwaigenfalls komplex sein. Der Ansatz (10) besagt offenbar, daß wir eine ebene, in der Richtung der x-Achse fortlaufende Welle allein betrachten. Weil wir in diesem Teile der Analyse $\mathfrak{p}$ von den Dichteschwankungen unabhängig voraussetzen, wird auch $\mathfrak{P}$ von ihnen unabhängig sein. Im folgenden betrachten wir demgemäß $\mathfrak{P}$ als einen im ganzen Würfel konstanten Vektor.

Das Integral in (9) läßt sich unter Benutzung des Ausdruckes (10) schreiben

$$I = \int_{r > r_1} \frac{N(x, y, z)}{N_0} \operatorname{rot}_{M'} \operatorname{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{P} e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c} - \frac{n_0 x}{c}\right)}}{r} d\omega ; \tag{11}$$

aber nach (1)

$$\frac{N(x, y, z)}{N_0} = \frac{\varrho(x, y, z)}{\varrho_0} = 1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} e^{i\frac{\pi}{L}(mx + ny + pz)},$$

mithin

$$I = \int_{r > r_1} \operatorname{rot}_{M'} \operatorname{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{P} e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c} - \frac{n_0 x}{c}\right)}}{r} d\omega + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}$$

$$\int_{r > r_1} e^{i\frac{\pi}{L}(mx + ny + pz)} \operatorname{rot}_{M'} \operatorname{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{P} e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c} - \frac{n_0 x}{c}\right)}}{r} d\omega .$$

Die rot sind am Orte des Moleküls M', also in bezug auf die Koordinaten (x', y', z'), nicht auf (x, y, z), auszuführen. Wir können sie daher vor das Integralzeichen rücken und bekommen somit:

$$(12) \qquad I = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M J_1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M J_2,$$

wo

$$(13) \qquad J_1 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega$$

und

$$(14) \qquad J_2 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} e^{i\left(\frac{\pi m}{L} - \frac{\omega n_0}{c}\right)x + i\frac{\pi}{L}(ny+pz)} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega.$$

Das Integral J_2 schreibt sich einfacher, wenn wir bereits an diesem Orte einen nachher auftretenden Vektor

$$(15) \qquad \mathfrak{U} = \mathrm{i}\frac{c}{\omega}\left(\frac{\omega n_0}{c} - \frac{\pi m}{L}\right) - \mathrm{j}\frac{c}{\omega}\frac{\pi n}{L} - \mathrm{f}\frac{c}{\omega}\frac{\pi p}{L}$$

einführen und außerdem die Koordinaten x, y, z als Komponenten eines Vektors $\mathfrak{R}$ auffassen. Wir bekommen alsdann

$$(14a) \qquad J_2 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} e^{-i\frac{\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega.$$

Die Volumintegrale (13) und (14a) lassen sich leicht in Flächenintegrale umformen. Wir haben zunächst

$$\Delta_M \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} = -\frac{\omega^2}{c^2} \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r};$$

$$\Delta_M e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} = -\frac{\omega^2 n_0^2}{c^2} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}};$$

$$\Delta_M e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = -\frac{\omega^2 A^2}{c^2} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}};$$

wo

$$A^2 = \mathfrak{U}_x^2 + \mathfrak{U}_y^2 + \mathfrak{U}_z^2.$$

Aus diesen Ausdrücken folgern wir

$$-\frac{\omega^2}{c^2} J_1 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \cdot \Delta_M \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega;$$

$$-\frac{\omega^2}{c^2} J_2 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \cdot \Delta_M \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega;$$

$$-\frac{\omega^2 n_0^2}{c^2} J_1 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} \Delta_M e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega;$$

$$-\frac{\omega^2 A^2}{c^2} J_2 = \mathfrak{P} \int_{r>r_1} \Delta_M e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega.$$

Durch Subtraktion der dritten dieser Gleichungen von der ersten und der vierten von der zweiten gehen zwei Gleichungen hervor

$$\frac{\omega^2}{c^2}(n_0^2 - 1) J_1$$

$$= \mathfrak{P} \int_{r>r_1} \left[e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \cdot \Delta_M \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} - \Delta_M e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} \right] d\omega,$$

und

$$\frac{\omega^2}{c^2}(A^2 - 1) J_2$$

$$= \mathfrak{P} \int_{r>r_1} \left[e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \cdot \Delta_M \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} - \Delta_M e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} \right] d\omega,$$

die mittels des Greenschen Satzes unmittelbar auf Flächenintegrale transformierbar sind:

$$16) \quad \frac{\omega^2}{c^2}(n_0^2 - 1) J_1 = \mathfrak{P} \int \left[e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma,$$

$$(17) \quad \frac{\omega^2}{c^2}(A^2 - 1) J_2 = \mathfrak{P} \int \left[e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma,$$

wo das Flächenelement durch $d\sigma$ und die Normale nach außen mit ν bezeichnet ist. In beiden Fällen ist die Integration sowohl über die äußere Begrenzung F des Würfels wie über die Kugelfläche $r = r_1$ zu vollstrecken.

Unsere Aufmerksamkeit richten wir jetzt in erster Reihe auf die Anteile des Integrals I, die von der Kugelfläche herrühren. Wir haben Differentialausdrücke zu untersuchen von den beiden Typen

$$(18) \quad K_1 = \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \int_{r=r_1} \mathfrak{F}(M) \cdot \frac{d}{d\nu} \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma$$

und

$$K_2 = \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'} \int_{r=r_1} \frac{d\,\mathfrak{F}(M)}{dr} \cdot \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\, d\sigma, \tag{19}$$

wo $\mathfrak{F}$ ein beliebiger Vektor sei. Wir gehen von der Formel aus

$$\left\{\begin{aligned} \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\left(\mathfrak{F}(M)\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right) = \Big[&\left(\frac{\omega^2}{c^2 r} - \frac{i\omega}{c r^2} - \frac{1}{r^3}\right)\mathfrak{F}(M) \\ &- \frac{\mathfrak{r}}{r^2}\left(\frac{\omega^2}{c^2 r} - \frac{3\,i\omega}{c r^2} - \frac{3}{r^3}\right)(\mathfrak{r}\times\mathfrak{F}(M))\Big]\, e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}. \end{aligned}\right. \tag{20}$$

Der Vektor $\mathfrak{r}$ weist dabei von M' nach M. Es folgt

$$\left\{\begin{aligned} \int_{r=r_1} \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\left(\mathfrak{F}(M)\frac{d}{dr}\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right) d\sigma = \int_{r=r_1} \Big[&\left(\frac{\omega^2}{c^2 r^2} - \frac{2\,i\omega}{c r^3}\right. \\ &\left. - \frac{3}{r^4}\right)\mathfrak{F}(M) - \frac{\mathfrak{r}}{r^2}\left(\frac{\omega^2}{c^2 r^2} - \frac{6\,i\omega}{c r^3} - \frac{9}{r^4}\right)(\mathfrak{r}\times\mathfrak{F}(M))\Big] \\ e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} d\sigma + \frac{i\omega}{c}\int_{r=r_1} \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}&\left(\mathfrak{F}(M)\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\right) d\sigma. \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Die Verwertung der Integrale (18) und (19) soll so gelenkt werden, daß das Endergebnis durch den Wert der Funktion $\mathfrak{F}$ und ihrer Ableitungen im Punkte M' bestimmt und in einer Potenzreihe von r_1 geordnet erscheinen wird. Dies kann erreicht werden durch die Entwicklungen

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{F}(M) = \mathfrak{F}(M') &+ (\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\mathfrak{F}(M') + \frac{1}{2!}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(2)}\mathfrak{F}(M') \\ &+ \frac{1}{3!}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(3)}\mathfrak{F}(M') + \frac{1}{4!}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(4)}\mathfrak{F}(M') + \dots \end{aligned}\right. \tag{22}$$

$$\left\{\begin{aligned} e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} = e^{i\omega t} &- \frac{i\omega r}{c} e^{i\omega t} - \frac{1}{2!}\frac{\omega^2 r^2}{c^2} e^{i\omega t} \\ &+ i\cdot\frac{1}{3!}\frac{\omega^3 r^3}{c^3} e^{i\omega t} + \dots \end{aligned}\right. \tag{23}$$

Es ist einleuchtend, daß diejenigen Glieder der Entwicklung (22), die in bezug auf den Vektor $\mathfrak{r}$ von ungeradem Grade sind, keinen Beitrag zu den Integralen liefern können. Die geraden Glieder veranlassen dagegen die Entstehung einiger Integrale, die gefunden werden müssen, um die erwünschte

Verwertung des Integrals (21) zu erzielen. Es sind die nachstehenden

$$S_1 = \int_{r=r_1} \left[\mathfrak{F}(M') - \frac{\mathfrak{r}}{r^3} [\mathfrak{r} \times \mathfrak{F}(M')] \right] d\sigma = \frac{8\pi}{3} r_1^2 \mathfrak{F}(M');$$

$$S_2 = \int_{r=r_1} \left[(r \times \operatorname{grad})^{(2)} \mathfrak{F}(M') - \frac{\mathfrak{r}}{r^3} [\mathfrak{r} \times (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})^{(2)} \mathfrak{F}(M')] \right] d\sigma$$

$$= \frac{16\pi}{15} r_1^4 \Delta_{M'} \mathfrak{F}(M') - \frac{8\pi}{15} r_1^4 \operatorname{grad}_{M'} \operatorname{div}_{M'} \mathfrak{F}(M');$$

$$T_1 = \int_{r=r_1} \left[\mathfrak{F}(M') - \frac{3\mathfrak{r}}{r^3} [\mathfrak{r} \times \mathfrak{F}(M')] \right] d\sigma = 0;$$

$$T_2 = \int_{r=r_1} \left[(\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})^{(2)} \mathfrak{F}(M') - \frac{3\mathfrak{r}}{r^3} [\mathfrak{r} \times (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})^{(2)} \mathfrak{F}(M')] \right] d\sigma$$

$$= \frac{8\pi}{15} r_1^4 \Delta_{M'} \mathfrak{F}(M') - \frac{8\pi}{5} r_1^4 \operatorname{grad}_{M'} \operatorname{div}_{M'} \mathfrak{F}(M');$$

$$T_3 = \int_{r=r_1} \left[(\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})^{(1)} \mathfrak{F}(M') - \frac{3\mathfrak{r}}{r^3} [\mathfrak{r} \times (\mathfrak{r} \times \operatorname{grad})^{(4)} \mathfrak{F}(M')] \right] d\sigma$$

$$= \frac{16\pi}{35} r_1^6 \Delta_{M'} \Delta_{M'} \mathfrak{F}(M') - \frac{48\pi}{35} r_1^6 \Delta_{M'} \operatorname{grad}_{M'} \operatorname{div}_{M'} \mathfrak{F}(M').$$

Der Ausdruck für K_1 wäre jetzt nach (21) zu finden. Anstatt die langen Vektorformeln im Ergebnis hinzuschreiben, benutzen wir die obigen Verkürzungen; nur setzen wir sogleich $T_1 = 0$. Dann ergibt sich:

$$(24) \quad \begin{cases} K_1 = \left(\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2} S_1 - \frac{3}{2} \frac{1}{r_1^4} T_2 \right) e^{i\omega t} + \left(\frac{1}{2} \frac{\omega^4}{c^4} S_1 + \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2 r_1^2} S_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \frac{\omega^2}{c^2 r_1^2} T_2 - \frac{1}{8 r_1^4} T_3 \right) e^{i\omega t} - \left(\frac{1}{3} \frac{\omega^5}{c^5} r_1 S_1 \right) i e^{i\omega t} + \ldots \end{cases}$$

Das erste Glied ist bezüglich r_1 von der Dimension Null, das zweite von der Dimension r_1^2 und das dritte von der Dimension r_1^3. Die Reihe weiter zu verfolgen ist nicht nötig.

In derselben Weise können wir den Differentialausdruck K_2 erledigen. Wir gehen von (20) aus, die wir an der Funktion

$$\frac{d\mathfrak{F}(M)}{dr} = -\frac{d\mathfrak{F}(M)}{d\mathfrak{r}}$$

verwenden;

$$K_2 = \int_{r=r_1} \left[-\left(\frac{\omega^2}{c^2 r} - \frac{i\omega}{c r^2} - \frac{1}{r^3} \right) \frac{d\mathfrak{F}(M)}{d\mathfrak{r}} \right.$$

$$\left. + \frac{\mathfrak{r}}{r^2} \left(\frac{\omega^2}{c^2 r} - \frac{3 i \omega}{c r^2} - \frac{3}{r^3} \right) \left(\mathfrak{r} \times \frac{d\mathfrak{F}(M)}{d\mathfrak{r}} \right) \right] e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} d\sigma.$$

Aber nach (22)

$$\frac{d\mathfrak{F}(M)}{dr} = \frac{1}{r}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\mathfrak{F}(M) + \frac{1}{r}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(2)}\mathfrak{F}(M)$$
$$+ \frac{1}{2!\,r}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(3)}\mathfrak{F}(M) + \frac{1}{3!\,r}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(4)}\mathfrak{F}(M) + \ldots$$

folglich mit denselben Verkürzungen wie in (24):

$$(25)\quad \begin{cases} K_2 = \frac{1}{r_1^4}T_3\,e^{i\omega t} - \left(\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2}S_2 - \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2}T_2 - \frac{1}{6\,r_1^4}T_3\right)e^{i\omega t} \\ \quad + \left(\frac{\omega^3}{c^3 r_1}S_2 - \frac{1}{3}\frac{\omega^3}{c^3 r_1}T_2\right) i\,e^{i\omega t} + \ldots \end{cases}$$

Die Gleichungen (24) und (25) ergeben endlich

$$(26)\quad \begin{cases} K_1 - K_2 = \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\int\limits_{r=r_1}\left[\mathfrak{F}(M)\frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{F}(M)\right]\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\,d\sigma \\ = e^{i\omega t}\left[\left(\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2}S_1 - \frac{5}{2\,r_1^4}T_2\right) + \left(\frac{1}{2}\frac{\omega^4}{c^4}S_1 + \frac{3}{2}\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2}S_2\right.\right. \\ - \frac{3}{4}\frac{\omega^2}{c^2 r_1^2}T_2 - \frac{7}{24}\cdot\frac{1}{r_1^4}T_3\Big) + i\cdot\left(-\frac{\omega^5 r_1}{3c^5}S_1 - \frac{\omega^3}{c^3 r_1}S_2\right. \\ \left.\left. + \frac{1}{3}\frac{\omega^3}{c^3 r_1}T_2\right)\right] = e^{i\omega t}\left\{\left(\frac{8\pi}{3}\frac{\omega^2}{c^2}\mathfrak{F}(M') - \frac{4\pi}{3}\Delta_{M'}\mathfrak{F}(M')\right.\right. \\ + 4\pi\,\mathrm{grad}_{M'}\,\mathrm{div}_{M'}\mathfrak{F}(M')\Big) + r_1^2\left(\frac{4\pi}{3}\frac{\omega^4}{c^4}\mathfrak{F}(M')\right. \\ + \frac{6\pi}{5}\frac{\omega^2}{c^2}\Delta_{M'}\mathfrak{F}(M') + \frac{2\pi}{5}\frac{\omega^2}{c^2}\mathrm{grad}_{M'}\,\mathrm{div}_{M'}\mathfrak{F}(M') \\ - \frac{2\pi}{15}\Delta_{M'}\Delta_{M'}\mathfrak{F}(M') + \frac{2\pi}{5}\Delta_{M'}\,\mathrm{grad}_{M'}\,\mathrm{div}_{M'}\mathfrak{F}(M')\Big) \\ \left.\left. - i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}r_1^3\left(\frac{\omega^2}{c^2}\mathfrak{F}(M') + \Delta_{M'}\mathfrak{F}(M')\right)\right]. \end{cases}$$

Um die Abhängigkeit der Funktion (26) von der noch nicht festgelegten vektoriellen Funktion $\mathfrak{F}$ zu betonen, bezeichnen wir sie mit $K(\mathfrak{F})$. Alsdann läßt sich (12) vermöge (16) und (17) folgendermaßen schreiben

$$(27)\qquad I = I_0 + I_F,$$

wo

$$(28)\quad \begin{cases} I_0 = \frac{c^2}{\omega^2(n_0^2-1)}K\left(\mathfrak{P}\,e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right) \\ \qquad + \sum\limits_m\sum\limits_n\sum\limits_p B_{mnp}\frac{c^2}{\omega^2(A^2-1)}K\left(\mathfrak{P}\,e^{-\frac{i\omega\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}\right) \end{cases}$$

und I_F anstatt der über die Oberfläche F des Würfels erstreckten Flächenintegrale steht. Wie ersichtlich, müssen also die Funktionen

$$K\left(\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right) \quad \text{und} \quad K\left(\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}\right)$$

ermittelt werden.

Infolge der Transversalität des Lichtes ist $\mathfrak{P}_x = 0$, folglich

$$\operatorname{div}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} = 0$$

und

$$\operatorname{div}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = -i\frac{\omega}{c}\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}.$$

Zudem hatten wir bereits

$$\Delta\mathfrak{P}e^{-i\frac{\omega}{c}n_0 x} = -\frac{\omega^2 n_0^2}{c^2}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}$$

und

$$\Delta\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = -\frac{\omega^2}{c^2}A^2\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}.$$

Es folgt

$$\Delta\Delta\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} = \frac{\omega^4 n_0^4}{c^4}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}$$

und

$$\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = -\frac{\omega^2}{c^2}\mathfrak{U}\cdot\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}};$$

$$\Delta\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = \frac{\omega^4}{c^4}A^2\mathfrak{U}\cdot\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}};$$

$$\Delta\Delta\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} = \frac{\omega^4}{c^4}A^4\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}.$$

Diese Ausdrücke ergeben zusammen mit (26):

$$K\left(\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right) = \left[\frac{4\pi}{3}\frac{\omega^2}{c^2}(n_0^2+2) - \frac{2\pi}{15}\frac{\omega^4}{c^4}(n_0^2-1)(n_0^2+10)r_1^2 + i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^5}{c^5}(n_0^2-1)r_1^3\right]\mathfrak{P}e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)};$$

und

$$K\left(\mathfrak{P}e^{-\frac{i\omega\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}}\right)=\left[\frac{4\pi}{3}\frac{\omega^2}{c^2}(A^2+2)-\frac{2\pi}{15}\frac{\omega^4}{c^4}(A^2-1)(A^2+10)r_1^2\right.$$
$$\left.+i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}(A^2-1)r_1^3\right]\mathfrak{P}e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}$$
$$+\left[-4\pi\frac{\omega^2}{c^2}+\frac{2\pi}{5}\frac{\omega^4}{c^4}(A^2-1)r_1^2\right]\mathfrak{U}\cdot\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}.$$

Wenn wir die letzten zwei Resultate in (28) einführen, bekommen wir

$$(29)\quad\left\{\begin{aligned}I_0=\mathfrak{P}\Bigg\{&\left[\frac{4\pi}{3}\frac{n_0^2+2}{n_0^2+1}-\frac{2\pi}{15}\frac{\omega^2}{c^2}(n_0^2+10)r_1^2+i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}r_1^3\right]\\&e^{i\omega\left(t-\frac{n_0x}{c}\right)}+\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\left[\frac{4\pi}{3}\frac{A^2+2}{A^2-1}-\frac{2\pi}{15}\frac{\omega^2}{c^2}(A^2+10)r_1^2\right.\\&\left.+i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}r_1^3\right]e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}\Bigg\}+\mathfrak{U}\Bigg\{\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\\&\left[\frac{-4\pi}{A^2-1}+\frac{2\pi}{5}\frac{\omega^2}{c^2}r_1^2\right]\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}\Bigg\}.\end{aligned}\right.$$

Die erregende Kraft in einem Gase läßt sich somit in eine unendliche Reihe von Wellenzügen zergliedern. Außer Gliedern, die dem Hauptgliede ganz analog gebaut sind, und die es nur betreffs des Betrages vergrößern oder verkleinern, treten noch Vektoren hinzu, deren Richtung mit $\mathfrak{P}$ nicht zusammenfällt.

Wir haben jetzt die erregende Kraft folgendermaßen in Komponenten zerlegt:

1. die einfallende äußere Welle $\mathfrak{E}_0$;
2. ein Oberflächenintegral I_F über die ganze Würfeloberfläche;
3. ein Oberflächenintegral I_0 über eine sphärische Fläche um den Aufpunkt;
4. eine Gliedersumme, die von den Molekülen innerhalb dieser Kugelfläche herkommt.

Das Glied I_F setzt sich zusammen aus einem Hauptgliede, dem geordneten Vorgange entsprechend,

$$(30)\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{c^2}{\omega^2(n_0^2-1)}\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\,\mathfrak{P}\int_F\left[e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\frac{d}{d\nu}-\frac{d}{d\nu}e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right]\\&\qquad\qquad\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\,d\sigma\end{aligned}\right.$$

und einer dreifach unendlichen Reihe von Gliedern, die auf den ungeordneten Dichteschwankungen beruhen:

$$(31)\quad \left\{ \frac{c^2}{\omega^2(A^2-1)} \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, \mathrm{rot}_{M'}\, \mathrm{rot}_{M'}\, \mathfrak{P} \int_F \left[e^{-\frac{i\omega\, \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\, e^{-\frac{i\omega\, \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}} \right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\, d\sigma . \right.$$

Nach Oseen[1]) wird der Ausdruck (30) die einfallende Welle genau kompensieren.

Die Glieder (31) werden überall im Würfel Felder erzeugen, die sich zwar im räumlichen Mittel aufheben, die aber dennoch stets die Felder, die auf den Schwankungsparametern B_{mnp} beruhen, an jedem Punkte in ganz gesetzmäßiger Weise beeinflussen. Man kann indessen darlegen, daß sie für die optischen Erscheinungen gänzlich belanglos sind.

Einmal erscheint nämlich das Oberflächenintegral in (31) mit dem Faktor

$$\frac{1}{A^2-1}$$

multipliziert, die von B_{mnp} abhängigen Glieder in (29) dagegen mit den Faktoren

$$\frac{A^2+2}{A^2-1} \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{U}\cdot\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1} .$$

Sobald eine der Größen

$$\frac{c\pi}{\omega L}m, \quad \frac{c\pi}{\omega L}n \quad \text{oder} \quad \frac{c\pi}{\omega L}p$$

groß ist — und wie wir sehen werden, wird nur dieser Fall von praktisch beobachtbarer Bedeutung sein —, geht jener gegen Null, diese aber gegen endliche Grenzwerte.

Auch wenn die Glieder (31) nicht verschwänden, würden sie indessen schwerlich merkbar mitspielen. Um diesen Punkt klarer zu gestalten, schreiben wir zuerst der Einfachheit halber

$$I_0 = \mathfrak{E}_1\, e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)} + \sum_{m_1 n_1 p_1} \mathfrak{E}_2\, e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)},$$

und haben sodann nach (31) ein gewisses Zusatzglied hinzuzufügen, so daß die lokale erregende Kraft

1) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 18. 1915.

$$\mathfrak{E}_1 e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)} + \sum_{m_1 n_1 p_1} \mathfrak{E}_2 e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)} + \sum_{m_1 n_1 p_1} \mathfrak{E}_3 e^{i\omega(t-\delta)}$$

zu schreiben wäre. Die $\mathfrak{E}$ sind hier gewisse Vektorfunktionen und δ eine verwickelte Funktion der Koordinaten. $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$ und δ sind auch von m, n und p abhängig. Nur wenn δ_{mnp} mit der Koordinatenfunktion

$$\frac{1}{c}\mathfrak{U}_{mnp}\times\mathfrak{R}$$

im Argumente des entsprechenden Gliedes in der ersten Summe zusammenfiele oder wenigstens mit ihr in einer physikalisch einfachen Beziehung stünde, wäre in einem beliebigen Punkte des Opaleszenzfeldes ein möglicher Einfluß zu erwarten. Es muß aber gewiß auch ohne eingehende Erörterung als sehr unwahrscheinlich empfunden werden, daß δ derart mit dem Argumente

$$\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}$$

verknüpft wäre.

Die Summe

$$\sum_{r_0<r<r_1}(M)\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_{M'}\,\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r} \tag{32}$$

beruht auf der jedesmaligen Lage der betreffenden Moleküle, und zwar im allgemeinen nicht nur weil r davon abhängig ist, sondern auch, weil $\mathfrak{p}$ gemäß den örtlichen, stark inhomogenen Feldern von Molekül zu Molekül variiert und hier nicht länger mit dem Mittelwerte ersetzt werden darf. Die Summe (32) in ihren statistischen Gesetzen zu ermitteln, erscheint darum zurzeit aussichtslos. Zum Glück sind die Schwankungen von (32) für unseren Zweck innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß. Denn wir können niemals das Opaleszenzfeld eines Einzelresonators beobachten, sondern messen die vereinigte Wirkung einer großen Anzahl Moleküle und brauchen für unsere Beobachtungen eine so geraume Zeit, daß jedes Molekül inzwischen eine ganze Reihe verschiedener Schwingungszustände zurückgelegt hat. Möge also jedes einzelne Molekül nach den statistischen Gesetzen beliebigen Schwankungen unterliegen, wir beobachten doch immer nur einen Mittelwert, und wir werden sogleich nachweisen, daß wir gerade diesen Mittel-

wert bekommen, wenn wir statt der Summation auch betreffend (32) Integration benutzen.

Zu dem Ende teilen wir den Bereich $r_0 < r < r_1$ in n Volumelemente, die wir uns nach Null hinstrebend vorstellen. Außer dem Kugelzentrum seien die m Elemente $d\omega_{i_1}, d\omega_{i_2} \ldots d\omega_{i_m}$ von je einem Molekülmittelpunkte besetzt. Die Wahrscheinlichkeit dieser Molekülkonfiguration bezeichnen wir mit $W(i_1 \ldots i_m)$. Wenn sie statthat, sei das Feld im Kugelmittelpunkte $\mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_m)$. Es setzt sich zusammen aus dem im gröberen Sinne geordneten Felde (29) und dem ungeordneten, aber durch die i bestimmten Feld (32). Im Felde $\mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_m)$ schwinge das Molekül mit dem Momente $\mathfrak{p}(i_1 \ldots i_m)$. Dadurch wird am fernen Beobachtungsorte eine Feldstärke bewirkt, deren Amplitude $\mathfrak{e}(i_1 \ldots i_m)$ sei. Ihre Phase zu einer beliebig festgelegten Zeit t_0 sei $\delta(i_1 \ldots i_m)$.

Wenn wir das Gedankenexperiment machen, daß es möglich wäre, die Wirkung der Moleküle in der Kugel r_1 für sich zu beobachten, so würden wir in einem bestimmten Augenblicke das Feld

$$e^{i\omega t} \sum \mathfrak{e}\, e^{-i(\omega t_0 - \delta)}$$

wahrnehmen. Wir haben dabei implizite die zulässige Annahme gemacht, daß eine Verschiebung eines Resonators um einen kleinen Bruchteil einer Wellenlänge bei unverändertem Momente ohne merklichen Einfluß auf das Strahlungsfeld am fernen Beobachtungsorte sei. Wir nehmen zuerst an, daß die Moleküle in der Kugel sehr zahlreich sind. Für jedes dieser Moleküle sind die umgebenden Moleküle, die um dasselbe in einem Abstande $< r_1$ gelegen sind, anderswie angeordnet, so daß man unter hinreichend vielen Molekülen immer einen Bruchteil $W(i_1 \ldots i_m)$ finden wird, deren Lage relativ zu den Nachbarmolekülen durch die Indizes $(i_1 \ldots i_m)$ gekennzeichnet sind. In diesem Falle werden wir also das Feld

$$e^{i\omega t} \sum W(i_1 \ldots i_m)\, \mathfrak{e}(i_1 \ldots i_m)\, e^{-i(\omega t_0 - \delta(i_1 \ldots i_m))} \tag{33}$$

messen, wo die Summation jetzt nicht wie in der vorigen Formel über alle Moleküle, sondern über alle Molekülanordnungen, d. h. alle Veränderlichen i, zu erstrecken ist.

Da es uns gleichgültig ist, wie sich die Einzelmomente in der Kugel verteilen, wenn nur ihre Resultierende die gleiche

bleibt, so können wir diese Momente in ihrem bunten Wechsel durch ein durchschnittliches Moment

$$\Sigma W(i_1 \ldots i_m)\, \mathfrak{p}(i_1 \ldots i_m)$$

am Orte jedes Moleküls ersetzen. Nach (7) ist indessen $\mathfrak{p}(i_1 \ldots i_m)$ mit $\mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_m)$ linear verknüpft. Wir müssen also unverändert die gleiche Feldstärke im Opaleszenzfelde wahrnehmen, wenn wir anstatt des inhomogenen Erregungsfeldes $\mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_m)$ überall in der Kugel ein homogenes Feld

$$\Sigma W(i_1 \ldots i_m)\, \mathfrak{E}'(i_1 \ldots i_m) \tag{34}$$

annehmen.

Die einzelnen Moleküle bewegen sich bekanntlich, von den größten Dichten des Gases abgesehen, sehr nahe unabhängig voneinander. Dies besagt, daß alle Volumelemente der Kugelschicht $r_0 < r < r_1$ gleichwertig sind und ebenso häufig von Molekülen besetzt werden können. W ist somit von der Variation der Veränderlichen i unabhängig. Diesem Umstande tragen wir gerade Rechnung, wenn wir die Summe (34) mit einem Integral ersetzen.

Wir haben vorher das Feld, das auf ein willkürlich herausgegriffenes Molekül wirkt, auf die Form

$$I_0 + \sum_{r_0 < r < r_1}{}^{(M)} \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}$$

reduziert. Aus (34) folgt, daß es zulässig ist, dafür überall im physikalisch kleinen Bereiche zu schreiben

$$I_0 + \sum W(i_1 \ldots i_m) \sum_{i_1}^{i_m}{}^{(M)} \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}.$$

Damit sind die schwankenden augenblicklichen Werte mit einem Mittelwerte ersetzt worden. Das zweite Summationszeichen gilt für die Moleküle, ihre Konfiguration festgehalten, das erste gilt für die verschiedenen möglichen Konfigurationen. Das soeben genannte, besonders einfache Wahrscheinlichkeitsgesetz endlich ermöglicht es uns auch, diesen Ausdruck zu vereinfachen:

$$(35) \qquad I_0 + \int_{r_0 < r < r_1} \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \cdot N d\omega ,$$

wo die Bezeichnungen jetzt wieder dieselben sind wie in (9), $\mathfrak{p}$ mithin das durchschnittliche Resonatorenmoment in der Kugel bedeutet.

Wir ersehen jetzt auch die reale Bedeutung unserer Voraussetzung über die Lagerungsdichte der Moleküle. Sie bedeutet nicht, daß in jedem Augenblicke in der Kugel r_1 eine große Anzahl Moleküle dort zu sein brauchen. Sie sagt nur aus, daß die Moleküle so zahlreich sein müssen, daß unser System schon in einem Bruchteile einer Sekunde so viele verschiedene Zustände durchläuft, daß das mittlere Feld dem Werte (34) genügend nahe kommt. So groß wie die Molekülgeschwindigkeiten in der Tat sind, wird dieser Bedingung offenbar auch bei sehr kleinen Drucken genügt.

Streng genommen mißt man allerdings nicht die Amplitude des Opaleszenzfeldes, sondern die Intensität. Wenn das mittlere Feld kurzweg $\mathfrak{e}_m$ bezeichnet wird, und die zufällige Abweichung von dem Mittelwerte $\Delta\mathfrak{e}$ ist, so beobachtet man somit nicht $\overline{\mathfrak{e}_m + \Delta\mathfrak{e}}$, sondern $\overline{(\mathfrak{e}_m + \Delta\mathfrak{e})^2}$. Die $\Delta\mathfrak{e}$ heben sich freilich bereits während der kürzesten Beobachtungsdauer auf. So nicht die $\Delta\mathfrak{e}^2$. Wünscht man auch die zweiten Potenzen zu berücksichtigen, würde man folglich ein kleines Zusatzglied bekommen. Dieses muß aber sehr klein sein bei großen Dichten, weil stets viele Molekülkonfigurationen zugleich unter Beobachtung sind, und bei kleinen Drucken, weil die Wechselwirkungen für kleine Abstände r der Moleküle proportional $1/r^3$ sind und also bei sinkenden Drucken für immer weniger Moleküle beträchtlich werden im Vergleiche zur hauptsächlichsten Erregungskraft (29).

Aus (9) erfolgt, wenn wir die Erwägungen beachten, die uns zu (35) führten

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \int_{r > r_0} \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \cdot N d\omega = I_0(r_0).$$

I_0 bedeutet natürlich hier das gleiche wie in (29), nur mit dem dortigen r_1, hier mit r_0 ersetzt, mithin

$$
(36)\quad
\begin{cases}
\mathfrak{E}' = \mathfrak{P}\left\{\left[\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{n_0^2+2}{n_0^2-1} - \frac{2\pi}{15}\frac{\omega^2}{c^2}(n_0^2+10)r_0^2\right.\right. \\
\quad \left. + i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}r_0^3\right] e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)} + \sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\left[\frac{4\pi}{3}\frac{A^2+2}{A^2-1}\right. \\
\quad \left.\left. - \frac{2\pi}{15}\frac{\omega^2}{c^2}(A^2+10)r_0^2 + i\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{\omega^3}{c^3}r_0^3\right] e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}\right\} \\
\quad + \mathfrak{U}\left\{\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\left[\frac{-4\pi}{A^2-1}\right.\right. \\
\quad \left.\left. + \frac{2\pi}{5}\frac{\omega^2}{c^2}r_0^2\right]\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}\, e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}\right\}.
\end{cases}
$$

Wir können jetzt eine Abschätzung der verschiedenen Glieder versuchen. Die Größe r_0 können wir nämlich der kinetischen Gastheorie entnehmen. Sie ist von der Größenordnung 10^{-8} cm, beträgt z. B. für die atmosphärische Luft im Mittel $3 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies bedeutet, daß die Glieder mit r_0^2 und r_0^3 einen sehr kleinen Faktor enthalten. Allerdings sind sie auch mit den sehr großen Faktoren

$$\frac{\omega^2}{c^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\omega^3}{c^3}$$

multipliziert. Es ist aber

$$\frac{\omega r_0}{c} = \frac{2\pi r_0}{\lambda},$$

und dieser Quotient ist klein, sobald r_0 gegen λ klein ist, eine Größenbeziehung, die in der Praxis immer erfüllt ist. Für Na-Licht in atmosphärischer Luft finden wir z. B.

$$\frac{2\pi r_0}{\lambda} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Der Schritt von r_1 als Integrationsgrenze auf r_0, den wir soeben haben tun können, bedeutet offenbar in dieser Hinsicht einen Gewinn. Denn wenn man, wie bisher, eine untere Integrationsgrenze so definiert wie r_1 benutzen muß, erscheint es einigermaßen zweifelhaft, ob der Limesübergang nach Null wirklich unbedenklich ist, namentlich bei ultraviolettem Lichte.

Mehrere der Glieder in (36) können wir jetzt ohne weiteres fortlassen. Nur sind die Ungleichheiten

$$\frac{4\pi}{3}\frac{A^2+2}{A^2-1} > \frac{2\pi}{15}\frac{\omega^2}{c^2}(A^2+10)r_0^2,$$

$$\frac{4\pi}{A^2-1} > \frac{2\pi}{5}\frac{\omega^2}{c^2}r_0^2.$$

noch nicht unanfechtbar. Wir haben nämlich den Größen m, n und p, die mit A durch Gleichung (15) verbunden sind, keine obere Grenze vorgeschrieben, und wir ersehen, daß unsere Ungleichheiten trügerisch zu werden beginnen, falls einer dieser Parameter, z. B. m, hinreichend groß wird, um

$$\frac{\pi m}{L} \quad \text{gegen} \quad \frac{1}{r_0}$$

bemerkbar zu machen. So große Werte von m schließen wir von jetzt ab aus, und diese Annahme kann nicht gewagt oder bedenklich erscheinen, wenn wir erwägen, daß wir damit nur solche physikalisch bedeutungslose Dichtewellen absondern, deren Wellenlängen von der Größenordnung des Moleküldurchmessers sind.

Wir bekommen somit

$$(37)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}' = \dfrac{4\pi}{3}\dfrac{n_0^2+2}{n^{02}-1}\mathfrak{P}e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)} \\ \qquad + \sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\left(\dfrac{4\pi}{3}\dfrac{A^2+2}{A^2-1}\mathfrak{P}\right. \\ \qquad \left. - 4\pi\dfrac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1}\mathfrak{U}\right)e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}. \end{cases}$$

In die Schwingungsgleichung

$$(7)\qquad \frac{d^2\mathfrak{p}}{dt^2} + g\frac{d\mathfrak{p}}{dt} + \omega_0^2\mathfrak{p} - \frac{2e^2}{3mc^3}\frac{d^3\mathfrak{p}}{dt^3} = \frac{e^2}{m}\mathfrak{E}'$$

ist folglich rechts der Ausdruck (37) zu substituieren. Das Glied mit

$$\frac{d^3\mathfrak{p}}{dt^3}$$

bleibt ersichtlich noch in der Gleichung von der rechten Seite unbeeinflußt. Es liegt aber auf der Hand, daß unsere Ableitung nur für ein Gas gültig ist. Auf homogene Körper mit unveränderlicher Dichte, wie etwa die Kristalle, sind unsere Auseinanderlegungen nicht zu übertragen. Soweit ich sehe, ist gerade die Inhomogenität in physikalisch kleinen Be-

Bereichen die notwendige Bedingung für das Zustandekommen des Strahlungsgliedes.

Das mittlere Moment eines Moleküls ergibt sich jetzt aus (7) und (37) in der neuen Näherung

$$(38)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{p}_1 = {} & \frac{e^2}{m\left(-\omega^2 + i g\omega + \omega_0^2 + i\cdot\frac{2e^2\omega^3}{3mc^3}\right)} \left[\frac{4\pi}{3}\frac{n_0^2+2}{n_0^2-1}\mathfrak{P} e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)}\right. \\ & \left. + \sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}\left(\frac{4\pi}{3}\frac{A^2+2}{A^2-1}\mathfrak{P} - 4\pi\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1}\mathfrak{U}\right) e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)}\right]. \end{aligned} \right.$$

$\mathfrak{p}_1$ schwingt mithin harmonisch, aber mit einer Amplitude, die infolge der Abhängigkeit von B_{mnp} unablässigen Schwankungen unterworfen ist. Wenn wir jedoch die Amplitude über eine hinreichend lange Zeit mitteln, so wird erhalten

$$\overline{\mathfrak{p}_1} = \frac{e^2}{m\left(-\omega^2 + i g\omega + \omega_0^2 + i\cdot\frac{2e^2\omega^3}{3mc^3}\right)} \cdot \frac{4\pi}{3}\frac{n_0^2+2}{n_0^2-1}\mathfrak{P} e^{i\omega\left(t-\frac{n_0 x}{c}\right)}$$

oder gemäß (10)

$$\overline{\mathfrak{p}_1} = \frac{e^2}{m\left(-\omega^2 + i g\omega + \omega_0^2 + i\cdot\frac{2e^2\omega^3}{3mc^3}\right)} \cdot \frac{4\pi}{3}\frac{n_0^2+2}{n_0^2-1} N_0 \mathfrak{p}.$$

Wenn wir $\overline{\mathfrak{p}_1} = \mathfrak{p}$ setzen, erfolgt aus dieser Gleichung, daß es zwischen den Resonatorenkonstanten e, m, g und ω_0 und dem Brechungsindex n_0 die Beziehung

$$(39)\quad \frac{e^2}{m\left(-\omega^2 + i g\omega + \omega_0^2 + i\cdot\frac{2e^2\omega^3}{3mc^3}\right)} = \frac{3}{4\pi N_0}\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$$

bestehen muß. Es ist dies eine der bekannten Gleichungen in der Theorie von Lorentz.

Wenn man sie zur Vereinfachung der Gleichung (38) benutzt, so wird sich $\mathfrak{p}_1$ in der klareren Form

$$(40)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{p}_1 = {} & \mathfrak{p} + \frac{1}{N_0}\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp} \\ & \left(\frac{A^2+2}{A^2-1}\mathfrak{P} - 3\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1}\mathfrak{U}\right) e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c}\right)} \end{aligned} \right.$$

herstellen, die den Charakter des $\mathfrak{p}_1$ als Produkt eines Näherungsverfahrens unmittelbar zum Vorschein bringt.

§ 5. Untersuchung des Feldes außerhalb des Würfels. Homogener Körper.

Homogen nennen wir einen Körper, dessen Ungleichartigkeiten sich erst dann zeigen, wenn man zu Dimensionen von der Größenordnung der Molekülentfernungen herabsteigt. Homogen im Sinne dieser Definition sind also etwa die Kristalle, nicht aber die Gase und überhaupt strukturlose Körper, wo die Moleküle nach den Gesetzen des Zufalles verteilt sind, denn hier können lokale Verdichtungen vorhanden sein, deren Ausdehnung groß gegen die Molekülentfernungen sind, obgleich vielleicht klein gegen die Wellenlänge. Unsere Definition ist enger als diejenige von Planck, welche nur optische Gleichwertigkeit von Elementen erfordert, die von der Größenordnung der optischen Wellenlängen sind, und welche darum auch die trüben Medien von Rayleigh miteinschließt. Für uns bilden diese eine besondere Klasse, die eine besondere Behandlung erfordert.

In der Extinktionstheorie von Planck werden nicht die beiden Klassen von Körpern unterschieden. Alle beide sollen in seinen Ergebnissen über die Opaleszenz eingeschlossen sein. Diese Unklarheit ist die Ursache der Streitigkeiten, die sich um seine Resultate entsponnen haben. Es möchte deshalb angebracht sein, das Studium des Außenfeldes unseres Würfels mit einigen Auseinandersetzungen über *homogene* Körper zu beginnen.

Die Aufgabe gilt natürlich dem Felde um den Würfel, so wie es sein würde, wenn sich keine absorbierende Materie zwischen dem Würfel und dem Beobachter befände. In der Wirklichkeit, wo der Würfel bloß ein Teil eines ausgedehnteren Mediums ist, müssen die Erregungen aus dem Würfel selbstverständlich teilweise durch die Felder der äußeren Resonatoren kompensiert erscheinen.

Ähnlich wie oben, Gleichung (9), erhalten wir für das zu untersuchende Feld

$$\mathfrak{E} = \int_{\Omega} \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} N_0 \, d\omega . \tag{41}$$

Das Integral ist natürlich über den ganzen Würfel Ω zu vollführen, die Rotationen am Beobachtungsorte M' zu berechnen. M', dessen Abstand von dem jeweiligen Integrationselemente

r ist, sei hinsichtlich seiner Lage durch einen Vektor $\mathfrak{r}_0$ mit dem Koordinatenanfangspunkte als Angriffspunkt bestimmt.

Da wir die Dichteschwankungen aus der Rechnung weglassen, wird nach (40) $\mathfrak{p}_1$ überall gleich $\mathfrak{p}$, mithin gemäß (10)

$$\mathfrak{E} = \int_{\Omega} \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \mathfrak{P} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\omega,$$

wo $\mathfrak{P}$ im ganzen Integrationsraume konstant ist.

Das gleiche Verfahren, das nach (16) führte, gibt hier $\mathfrak{E}$ als ein Flächenintegral über die Würfeloberfläche

$$\mathfrak{E} = \frac{c^2}{\omega^2(n_0^2-1)} \int_F \mathrm{rot}_{M'} \mathrm{rot}_{M'} \left[\mathfrak{P} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{P} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma.$$

Mit Gleichung (20) als Ausgangspunkt können die Rotationen leicht bewerkstelligt werden, und man erhält $\mathfrak{E}$ als eine Summe von Gliedern, die r im Nenner in verschiedenen Potenzen enthalten. Da r sehr groß ist, können wir nach Gutachten der Glieder, die mit r^{-2} oder noch schneller abnehmen, fortlassen oder mitnehmen. Wir erhalten demgemäß angenähert

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{n_0^2-1} \int_F \frac{(\mathfrak{r} \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}}{r^3} \left[e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}.$$

Der erste Faktor hinter dem Integralzeichen besagt, daß $\mathfrak{E}$ sich um das schwingende Moment $\mathfrak{P}$ nach den nämlichen Gesetzen verteilt, welche die elektrische Kraft um einen schwingenden Dipol regeln. Wenn wir auf die Richtung von $\mathfrak{E}$ verzichten und ferner für den Winkel zwischen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{r}$ den Winkel ϑ zwischen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{r}_0$ als Näherungswert einführen, können wir etwas einfacher schreiben

$$(42) \quad |\mathfrak{E}| = \frac{\sin\vartheta}{n_0^2-1} \int_F \left[|\mathfrak{P}| e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} |\mathfrak{P}| e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}.$$

Wie ich in einem früheren Aufsatze[1]) nachgewiesen habe, genügt die Feldstärke im Würfel der Beziehung

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n_0^2 - 1} \mathfrak{P} e^{i\omega\left(t - \frac{n_0 x}{c}\right)}. \tag{43}$$

Das ergibt, in (42) eingeführt, wenn wir überall u anstatt $|\mathfrak{E}|$ schreiben

$$u = \frac{\sin\vartheta}{4\pi} \int_F \left[u \frac{d}{dr} - \frac{du}{dr} \right] \frac{e^{-\frac{i\omega r}{c}}}{r}. \tag{44}$$

Dies ist nichts anderes als *das Kirchhoffsche Beugungsintegral* über die Würfelfläche. Bei den entsprechenden Beugungserscheinungen wollen wir nicht verweilen. Teils sind sie bereits von Buchwald[2]) ausführlich besprochen, teils besitzen sie an und für sich für uns kein Interesse. Der Würfel ist ja nur etwas Gedachtes. Wir haben nie angenommen, daß er von der umgebenden Gasmasse wirklich abgetrennt wäre. In der Tat wird (44) immer von einem genau kompensierenden Integral aus dem umgebenden Gase begleitet.

Was wir aber desto kräftiger hervorheben wollen, ist, daß dies *nicht* das Planckschе Opaleszenzfeld ist. *Ein homogener Körper gibt keine Opaleszenz.* Und diese Tatsache ist von jeder Annahme über das Dämpfungsglied unabhängig.

Es ist leicht zu erkennen, wie es kommt, daß wir zu anderen Resultaten als Planck gelangen. Denn was Planck berechnet hat, und *richtig* berechnet hat, ist die Zerstreuung des Lichtes in einem Medium, wo die Schwingungen der Differentialgleichung mit dem dreigepunkteten Dämpfungsgliede genügen. Er hat aber nicht untersucht, ob diese Gleichung allgemein gültig ist. Hier treten die Arbeiten von Mandelstam, Lorentz und Oseen ergänzend hinzu, nach welchen das Dämpfungsglied in homogenen Medien fortfällt. Die Anwendung der Theorie von Planck auf solche Körper ist demnach verboten.

Die Antwort auf die Frage, die wir anfangs streiften, ob wir neben einer Keesom-Einsteinschen Extinktion auch

1) R. Lundblad, Ann. d. Phys. 57. p. 183. 1918.
2) E. Buchwald, l. c.

eine Rayleigh-Plancksche annehmen müssen, ob der Extinktion durch die Dichteschwankungen noch eine besondere Dämpfungsstrahlung beizugeben ist, tritt jetzt klarer hervor. Indem wir das Ergebnis des folgenden Paragraphen vorwegnehmen, können wir dieselbe folgendermaßen beantworten:

In homogenen Körpern, wo die Dichte auch im physikalisch kleinen Gebiete unveränderlich ist, fällt sowohl das Dämpfungsglied wie die Extinktion fort.

In Gasen, die Dichteschwankungen geben, gibt es sowohl Strahlungsdämpfung wie Extinktion.

Ob man alsdann das Dämpfungsglied oder die Dichteschwankungen als die wahre Ursache der Extinktion anzusehen wünscht, ist ja hier ganz gleichgültig. Wahrscheinlich ist es am korrektesten, das Dämpfungsglied, das nur ein Durchschnitt ist und in der Tat von Molekül zu Molekül variiert, als die Folge der regellosen Verteilung der Moleküle und damit, falls man so will, als eine Folge der Dichteschwankungen zu betrachten.

§ 6. Das Opaleszenzfeld. Erste Näherung.

Die folgende, erste angenäherte Ermittelung des Opaleszenzfeldes berücksichtigt die Verdichtungen und Verdünnungen in der Resonatorenlagerung, wohingegen die einzelnen Resonatorenamplituden nur infolge einer etwaigen Absorption veränderlich seien, d. h. in (40) wird wieder $B_{mnp} = 0$ gesetzt, in (41) jedoch anstatt N_0

$$N = N_0 \left(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right).$$

Das Außenfeld wird folglich

$$\mathfrak{E} = \int_\Omega \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\,\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\, N_0 \left(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right) d\omega$$

$$= \int_\Omega \mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\,\mathfrak{P}\, e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\,\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\, d\omega + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} \int_\Omega e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\,\mathrm{rot}_{M'}\,\mathrm{rot}_{M'}\,\mathfrak{P}\, e^{-\frac{i\omega n_0 x}{c}}\,\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\, d\omega.$$

Das erste Integral rechts bezeichnen wir mit $\mathfrak{E}_b$; es bedeutet nach § 5 die Beugungserscheinungen am Würfel. Das zweite, neu hinzugekommene Glied wird das zerstreute Licht ergeben. Dieses Glied besteht aus einer Reihe von Integralen, die von m, n und p abhängig sind. Zur Abkürzung bezeichnen wir dieselben mit $\mathfrak{E}_s(m, n, p)$ und erhalten somit

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_b + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, \mathfrak{E}_s(m, n, p). \tag{45}$$

Die Integrale $\mathfrak{E}_s$ wandeln wir vermöge (17) in ein Flächenintegral über die ganze Würfelfläche um:

$$\mathfrak{E}_s(m, n, p) = \frac{c^2}{\omega^2 (A^2 - 1)} \int_F \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \left[\mathfrak{P} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U} \times \mathfrak{R}}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{P} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U} \times \mathfrak{R}}{c}} \right] \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma .$$

Bedenken wir, daß M' sehr entfernt ist, können wir ebenso wie in § 5 hinlänglich genau schreiben

$$\mathfrak{E}_s(m, n, p) = \frac{1}{A^2 - 1} \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2} \int_F \left[e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U} \times \mathfrak{R}}{c}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U} \times \mathfrak{R}}{c}} \right] \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma ,$$

oder noch, wiederum unter Weglassen eines verschwindenden Gliedes

$$\mathfrak{E}_s(m, n, p) = -\frac{i\omega}{c(A^2 - 1)} \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2} \int_F \left[\frac{d\mathfrak{r}}{d\nu} - \mathfrak{U} \times \frac{d\mathfrak{R}}{d\nu} \right] e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U} \times \mathfrak{R}}{c}} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)}}{r} d\sigma .$$

Dieser Ausdruck ergibt nach Integration

$$\left\{ \begin{aligned} &\mathfrak{E}_s(m, n, p) \\ &= \frac{\omega^2}{c^2} L^3 e^{-i(\xi_m + \eta_n + \zeta_p)} \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \frac{\sin \eta_n}{\eta_n} \frac{\sin \zeta_p}{\zeta_p} \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{r_0}{c}\right)}}{r_0} . \end{aligned} \right. \tag{46}$$

Hier haben wir der Kürze halber gesetzt

$$\xi_m = \frac{L\omega}{2c}(\mathfrak{U}_x - \alpha); \quad \eta_n = \frac{L\omega}{2c}(\mathfrak{U}_y - \beta); \quad \zeta_p = \frac{L\omega}{2c}(\mathfrak{U}_z - \gamma), \tag{47}$$

wo α, β, γ die Richtungskosinusse des Vektors $\mathfrak{r}_0$ sind. η_n und ζ_p sind immer reell, ξ_m wird dagegen mit dem Brechungsindex komplex.

Wenn wir (46) in (45) substituieren, ergibt sich offenbar die zu ermittelnde zufällige Feldstärke im Außenfelde:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_b + \frac{\omega^2}{c^2} L^3 \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^3} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{r_0}{c}\right)}}{r_0} \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} e^{-i(\xi_m + \eta_n + \zeta_p)} \cdot \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \eta_n}{\eta_n} \cdot \frac{\sin \zeta_p}{\zeta_p}.$$

Unser Ziel ist indessen die mittlere Intensität, nicht die zufällige Amplitude. Diese Aufgabe macht zwei Mittelungen notwendig, über die Zeit und über die unablässig schwankenden Parameter B_{mnp}. Wir setzen zuerst

$$\mathfrak{E}_\Sigma = \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} \mathfrak{E}_s(m, n, p);$$

mithin

$$\mathfrak{E}^2 = \mathfrak{E}_b^2 + 2\mathfrak{E}_b \mathfrak{E}_\Sigma + \mathfrak{E}_\Sigma^2.$$

Das Zwischenglied verschwindet bei der Mittelung über die B infolge der Gleichung $\overline{B_{mnp}} = 0$. Die Intensitäten des Beugungs- und des Opaleszenzfeldes addieren sich also schlechtweg, wie dies zu erwarten ist.

Es erübrigt somit nur $\mathfrak{E}_\Sigma^2$, zweimal gemittelt, zu berechnen. Wenn wir zur Abkürzung setzen

$$\mathfrak{C} = \frac{\omega^2 L^3}{c^2 r_0} \cdot \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2},$$

$$\delta_{mnp} = \frac{\omega r_0}{c} + (\xi_m + \eta_n + \zeta_p),$$

$$P_{mnp} = \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \eta_n}{\eta_n} \cdot \frac{\sin \zeta_p}{\zeta_p},$$

so erhalten wir zunächst

$$\mathfrak{E}_\Sigma = \mathfrak{C} \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} P_{mnp} e^{i(\omega t - \delta_{mnp})}.$$

Um die Mittelung *über die Zeit* zu erzielen, soll nun $\mathfrak{E}_\Sigma$ mit der zu ihm konjugierten komplexen Größe multipliziert werden und, weil es sich um harmonische Schwingungen handelt, noch mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ multipliziert werden.

Wenn der Brechungsindex reell ist, sind sowohl P_{mnp} wie auch δ_{mnp} relle Größen. Wenn aber der Brechungsindex komplex ist $n_0 = \nu - i\varkappa$, wird ξ_m

$$\xi_m = \xi_m' - i\xi_m'', \tag{48}$$

wo

$$\xi_m' = \frac{L\omega}{2c}(\nu - \alpha) - m \cdot \frac{\pi}{2} \tag{49}$$

und

$$\xi_m'' = \frac{L\omega\varkappa}{2c}. \tag{50}$$

Dann wird offenbar P_{mnp} komplex, und auch δ_{mnp} bekommt einen imaginären Teil, der mit demjenigen der Größe ξ_m identisch ist. Wenn wir unter P^* die konjugierte Größe von P verstehen, erhalten wir also

$$\overline{\mathfrak{E}_x^2} = \frac{\mathfrak{C}^2}{2}\sum_m\sum_n\sum_p\sum_{m'}\sum_{n'}\sum_{p'} B_{mnp}B_{m'n'p'}P_{mnp}P^*_{m'n'p'}e^{-\frac{L\omega\varkappa}{c}},$$

wo m, n, p, m', n' und p' voneinander unabhängig die ganze Reihe der positiven und negativen ganzen Zahlen darstellen.

Bei der Mittelung *über die* B fallen hier sehr viele Glieder fort. Denn im allgemeinen variieren die B voneinander unabhängig, so daß

$$\overline{B_{mnp}B_{m'n'p'}} = 0.$$

Allemal aber, wo die Elemente m und m', n und n', p und p' zum absoluten Betrage paarweise gleich sind, erhalten wir gemäß (6)

$$\overline{B_{mnp}B_{m'n'p'}} = \frac{1}{8NL^3}.$$

Wir bekommen sonach

$$\overline{\mathfrak{E}_x^2} = \frac{\mathfrak{C}^2}{16NL^3}e^{-\frac{L\omega\varkappa}{c}}\sum_m\sum_n\sum_p\sum_{m'}\sum_{n'}\sum_{p'} P_{mnp}P^*_{m'n'p'}, \tag{51}$$

wo die Indizes die Bedingungen

$$|m| = |m'|, \quad |n| = |n'| \quad \text{und} \quad |p| = |p'|$$

erfüllen sollen.

P_{mnp} ist ein Produkt aus drei Faktoren, jeder nur von einem der Indizes m, n und p abhängig. Wenn wir anfänglich etwa n, p, n' und p' festhalten, brauchen wir darum, um

die beiden Summationen über m und m' zu erledigen, nur die Summe

$$S_m = \sum_m \left(\frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi_m^*}{\xi_m^*} + \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi_{-m}^*}{\xi_{-m}^*} \right),$$

zu berechnen.

Nach (48), (49), (50) ist

$$\xi_m = \frac{L\omega}{2c}(\nu - \alpha) - m \cdot \frac{\pi}{2} - i\frac{L\omega\varkappa}{2c}.$$

Da ω/c sehr groß ist, muß $\frac{\sin \xi_m}{\xi_m}$ im allgemeinen sehr klein sein, sofern L nicht besonders klein gewählt wird, was wir keine Ursache zu tun haben. Nur für einen gewissen großen positiven Wert von m wird jener Quotient beträchtlich, und in derselben Weise $\frac{\sin \xi_{-m}}{\xi_{-m}}$ nur für einen gewissen großen negativen. Das zweite Glied in S kommt deshalb gegen das erste nicht in Betracht, und man erhält hinlänglich genau

$$S_m = \sum_m \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi_m^*}{\xi_m^*}.$$

Dieser Ausdruck schreibt sich, wenn wir die Zerlegung (48) explizite einführen

$$S_m = \sum_m \frac{\cos \mathrm{hyp}\, 2\xi_m'' - \cos 2\xi_m'}{2(\xi_m'^2 + \xi_m''^2)}.$$

Gemäß (50) ist ξ'' von m unabhängig, kann sonach vor das Summationszeichen gesetzt werden, und ξ_m' kann kürzer

$$-\frac{\pi}{2}(m - \varphi)$$

geschrieben werden, wo

$$\varphi = \frac{L\omega}{\pi c}(\nu - \alpha).$$

Indem wir dies einführen, ergibt sich

$$(52)\quad \left\{ \begin{aligned} S_m = \frac{2}{\pi^2} \cos \mathrm{hyp}\, 2\xi'' \sum_m \frac{1}{(m-\varphi)^2 + \frac{4}{\pi^2}\xi''^2} \\ - \frac{2}{\pi^2} \cos \pi\varphi \sum_m \frac{(-1)^m}{(m-\varphi)^2 + \frac{4}{\pi^2}\xi''^2}, \end{aligned} \right.$$

wo jetzt lauter reelle Funktionen stehen.

Um die erste Summe aufzufinden, betrachten wir, eine bekannte Summationsmethode[1]) verwendend, die komplexe Funktion

$$f(z) = \frac{\pi \cot \pi z}{(z-a)^2 + b^2},$$

wo a und b reelle Konstanten seien. Für diese Funktion ist jede ganze Zahl m ein einfacher Pol mit dem Residuum

$$\frac{1}{(m-a)^2 + b^2}.$$

Überdies sind noch die beiden Pole $a \pm i\,b$ vorhanden, die aus den Nullstellen des Nenners hervorgegangen sind, und deren Residuen sind

$$\frac{\pi \cot \pi (a + i\,b)}{2\,i\,b} \quad \text{bzw.} \quad -\frac{\pi \cot \pi (a - i\,b)}{2\,i\,b}.$$

Das Integral

$$\int_C f(z)\,dz$$

werde nun über einen Vollkreis C vollzogen, dessen Mittelpunkt mit dem Anfangspunkte zusammenfällt und dessen Radius $m - \frac{1}{2}$ ist. An dieser Kreislinie ist der Modul $|\cot \pi z|$ endlich, und der rationelle Teil der Funktion $f(z)$ hat für $|z| = \infty$ eine Nullstelle zweiter Ordnung. Vorausgesetzt, daß wir m groß genug wählen, wird somit der Modul des Integrals unterhalb jeder endlichen Grenze hinabsinken. Das integrale Residuum ist demgemäß auch gleich Null, wenn m ins Unendliche rückt. Wir erhalten mithin

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{1}{(m-a)^2 + b^2} + \frac{\pi}{2\,i\,b}\Big(\cot \pi (a + i\,b) - \cot \pi (a - i\,b)\Big) = 0.$$

Nach Vereinfachung dieses Ausdruckes wird endlich erhalten

$$(53) \qquad \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{1}{(m-a)^2 + b^2} = \frac{\pi}{b} \frac{\sin \text{hyp}\, 2\pi b}{\cos \text{hyp}\, 2\pi b - \cos 2\pi a}.$$

Die Summe

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{(-1)^m}{(m-a)^2 + b^2},$$

läßt sich ebenso aus der Funktion

1) E. Lindelöf, Le calcul des résidus, p. 52. Paris 1905.

$$\frac{\pi}{\sin \pi z} \cdot \frac{1}{(x-a)^2 + b^2}$$

ermitteln. Man erhält

$$(54)\quad \left\{ \begin{aligned} \sum_{m=-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{(-1)^m}{(m-a)^2 + b^2} &= -\frac{\pi}{2ib}\left(\frac{1}{\sin \pi (a+ib)} - \frac{1}{\sin \pi (a-ib)}\right) \\ &= \frac{2\pi}{b} \frac{\sin \text{hyp}\, \pi b \cos \pi a}{\cos \text{hyp}\, 2\pi b - \cos 2\pi a}. \end{aligned} \right.$$

Führt man (53) und (54) in (52) ein, so kommt

$$S_m = \frac{\cos \text{hyp}\, 2\xi'' \sin \text{hyp}\, 4\xi'' - 2\cos^2 \pi\varphi \sin \text{hyp}\, 2\xi''}{\xi'' (\cos \text{hyp}\, 4\xi'' - \cos 2\pi\varphi)} = \frac{\sin \text{hyp}\, 2\xi''}{\xi''},$$

wo wieder φ für a und $2\xi''/\pi$ für b substituiert worden sind. Wenn wir noch den Ausdruck (50) für ξ'' einsetzen, bekommt S_m schließlich die Form

$$(55)\qquad S_m = \frac{2c}{L\omega\varkappa} \sin \text{hyp}\, \frac{L\omega\varkappa}{c}.$$

In ganz derselben Weise lassen sich die Summen über n und p ermitteln. Man findet sie am einfachsten, wenn man in (55) $\varkappa$ gegen Null gehen läßt. Alsdann ergibt sich

$$(55a)\qquad S_n = S_p = 2.$$

Hiermit ist die Mittelung über die B ausgeführt. Durch Substituieren der Summationsergebnisse in (51) ergibt sich

$$\overline{\mathfrak{E}_x^2} = \frac{\mathfrak{E}^2}{16 N L^2} \cdot \frac{4c}{L\omega\varkappa} \left(1 - e^{-\frac{2L\omega\varkappa}{c}}\right),$$

oder wenn wir wiederum ϑ in der gleichen Bedeutung wie im vorigen Paragraphen einführen

$$(56)\quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\mathfrak{E}_x^2} &= \frac{\omega^4}{2c^4 N} \cdot \frac{c L^2}{2\omega\varkappa} \left(1 - e^{-\frac{2L\omega\varkappa}{c}}\right) \frac{\mathfrak{P}^2}{r_0^2} \sin^2 \vartheta \\ &= \frac{8\pi^4}{N\lambda^4} \cdot \frac{c L^2}{2\omega\varkappa} \left(1 - e^{-\frac{2L\omega\varkappa}{c}}\right) \frac{\mathfrak{P}^2}{r_0^2} \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \right.$$

Die Intensität im Opaleszenzfelde ist demnach der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Sie verteilt sich um die Schwingungsrichtung der Elementarresonatoren wie die strahlende Energie um einen Hertzschen Resonator.

Der Faktor

$$\frac{c L^2}{2 \omega \varkappa} \left(1 - e^{-\frac{2 L \omega \varkappa}{c}}\right) \mathfrak{P}^2 \tag{57}$$

allein beruht auf den optischen Eigenschaften und der Größe des Würfels. Es ist wichtig, zu bemerken, daß dieser Faktor gerade dem über das ganze Körpervolumen Ω erstreckten Integral

$$\int_{\Omega} \mathfrak{P}^2 e^{-\frac{2 \omega \varkappa x}{c}} d x = \frac{c L^2}{2 \omega \varkappa} \left(1 - e^{-\frac{2 L \omega \varkappa}{c}}\right) \mathfrak{P}^2 \tag{58}$$

gleich ist. Da

$$\mathfrak{P} e^{-\frac{\omega \varkappa x}{c}}$$

die auf die Volumeinheit bezogene Resonatorenamplitude ist, bedeutet dies, *daß die Intensität des Opaleszenzlichtes durch die lokale Amplitude der Molekularresonatoren völlig bestimmt ist, so daß bei gleicher Amplitude die Natur des Gases einflußlos ist.*

Die gesamte, während einer Sekunde zerstreute elektrische und magnetische Energie beträgt

$$\frac{c}{4 \pi} \cdot 2 \pi \int_0^{\pi} \mathfrak{E}_z^2 \sin \vartheta \, d \vartheta$$

oder nach (56) und (58)

$$\frac{16 \pi^4 c}{3 N \lambda^4} \int_{\Omega} \mathfrak{P}^2 e^{-\frac{2 \omega \varkappa x}{c}} d x .$$

Aus einem Volumelemente $d \omega$, wo die Amplitude $\mathfrak{P}$ ist, wird sonach die Energiemenge

$$\frac{16 \pi^4 c}{3 N \lambda^4} \mathfrak{P}^2 d \omega \tag{59}$$

sekundlich zerstreut.

Der Extinktionskoeffizient h ist durch die Gleichung

$$d W = - W h d x$$

definiert, wo W die auf die Volumeinheit entfallende Energie der Primärwelle ist. Um ihn zu finden, müssen wir also außer der zerstreuten Energie noch W kennen. Wenn der Brechungs-

index n_0 reell ist, beträgt die augenblickliche elektromagnetische Energie[1])

$$\frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{8\pi} + \frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi} = \frac{4\pi n_0^2}{(n_0^2-1)^2}\,\mathfrak{P}^2\cos^2\omega t,$$

oder in bezug auf die Zeit gemittelt

$$W = \frac{2\pi n_0^2}{(n_0^2-1)^2}\,\mathfrak{P}^2. \tag{60}$$

Wir betrachten nun ein Volumelement $d\omega$ des Lichtbündels, das sich mit dem Lichte mit der Geschwindigkeit c/n_0 bewegt. Seine Energie zu einem gewissen Zeitpunkte ist $W d\omega$. Wenn es die Strecke Δx zurückgelegt hat, ist die Energie um $hW d\omega \Delta x$ verringert. Um diese Strecke zurückzulegen, geht die Zeit

$$\frac{n_0 \Delta x}{c}$$

drauf. Während jenes Zeitintervalles hat das Element gemäß (59) die Energie

$$\frac{16\pi^4 c}{3 N \lambda^4}\,\mathfrak{P}^2\, d\omega \cdot \frac{n_0 \Delta x}{c}$$

ausgestrahlt, und es wird folglich

$$h W d\omega \Delta x = \frac{16\pi^4 c}{3 N \lambda^4}\,\mathfrak{P}^2\, d\omega \cdot \frac{n_0 \Delta x}{c},$$

somit infolge (60)

$$h = \frac{8\pi^3}{3 N \lambda^4}\,\frac{(n_0^2-1)^2}{n_0}. \tag{61}$$

Genau die gleiche Formel findet auch Planck[2]), während Lord Rayleigh[3]) zum Ausdrucke

$$h = \frac{32\pi^3 (n_0-1)^2}{3 N \lambda^4}$$

gelangt, und endlich Einstein[4]) den Wert

$$h = \frac{8\pi^3}{3 N \lambda^4} \cdot \frac{(n_0^2+2)^2}{9}\,(n_0^2-1)^2$$

berechnet. Die Bezeichnungen der genannten Verfasser sind behufs leichteren Vergleiches zweckmäßig abgeändert worden.

1) R. Lundblad, Ann. d. Phys. 57. p. 198. 1918.
2) M. Planck, l. c. p. 749.
3) Lord Rayleigh, l. c. p. 379.
4) A. Einstein, l. c. p. 1293.

Wenn n_0 nahe gleich Eins ist, werden alle drei Ausdrücke identisch.

Der Fall n_0 komplex unterscheidet sich von dem vorherigen teils dadurch, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes c/ν statt c/n_0 ist, teils dadurch, daß die obige Energieformel (60) mit der Formel

$$W = \frac{2\pi\nu^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{P}^2; \quad n_0 = \nu - i\varkappa \tag{62}$$

ersetzt werden soll.[1]) Wie man leicht nachprüfen kann, fällt dieser Ausdruck mit dem reellen Teil von (60) nicht zusammen.

Der Extinktionskoeffizient h wird jetzt

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4}\,\frac{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}{\nu}. \tag{63}$$

Dieser Extinktionskoeffizient betrifft natürlich nur die Zerstreuung. Für diese Art der Extinktion ist er aber innerhalb der weitesten Grenzen gültig. Es liegt nämlich auf der Hand, daß unsere formelle Beschränkung der Rechnungen auf eine monoelektronische Substanz uns nirgends auf eine wirkliche Verengerung des Gültigkeitsbereiches unserer Rechnungen gedrängt hat. In dem nächsten Paragraphen wollen wir ferner zeigen, daß die Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Moleküle höchstens ganz unwesentliche Modifikationen des Ergebnisses mit sich bringen kann. Endlich schließt das $\varkappa$ in Gleichung (62) die gesamte Absorption, wie auch ihre Ursache sein mag, mit ein. *Gleichung (63) muß also im gesamten Spektrum, einschließlich der Absorptionsbanden, für die Extinktion infolge der Zerstreuung zutreffen, und dies ganz unabhängig davon, ob dort noch eine Absorption irgend welcher Art vorkommt.*

Als eine Kontrolle mögen wir (63) auf den idealen Fall beziehen, wo das Licht im Gase nur zerstreut, nicht konsumptiv absorbiert wird. Dann sollen wir haben

$$h = \frac{2\omega\varkappa}{c}$$

und folglich nach (63)

$$12\pi c^3 N\nu\varkappa = \omega^3[(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2].$$

Diese Gleichung folgt bereits aus (39), wenn man daselbst die imaginären Teile beider Seiten gleichsetzt.

1) R. Lundblad, l. c. p. 201.

§ 7. Das Opaleszenzfeld. Zweite Näherung.

Zweck des vorliegenden Paragraphen ist, wie soeben angedeutet, die Vervollständigung der obigen Analyse im Sinne einer Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Moleküle. Da die mathematischen Entwicklungen nichts prinzipiell Neues bieten, wollen wir sie möglichst kurz anführen. Wir erhalten infolge (40)

$$\mathfrak{E} = \int_{\Omega} \left(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right) \mathrm{rot}_{\mathfrak{N}'}\,\mathrm{rot}_{\mathfrak{N}'}$$

$$\left[\mathfrak{P}\, e^{-\frac{i\omega n_0 z}{c}} + \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\left(\frac{A^2+2}{A^2-1}\mathfrak{P}\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{3\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1}\mathfrak{U}\right) e^{-\frac{i\omega \mathfrak{U}\times\mathfrak{R}}{c_{r'}}}\right] \frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r}\, d\Omega,$$

oder analog (45) kürzer

$$(64)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_i + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}(\mathfrak{E}_z + \mathfrak{E}_{z_1}) \\ &+ \sum_m \sum_n \sum_p \sum_{m_1} \sum_{n_1} \sum_{p_1} B_{mnp} B_{m_1 n_1 p_1} \mathfrak{E}_{z_2}, \end{aligned} \right.$$

wo $\mathfrak{E}_i$ und $\mathfrak{E}_z$ das gleiche wie bisher bedeuten und auch die Bedeutung von $\mathfrak{E}_{z_1}$ und $\mathfrak{E}_{z_2}$ leicht zu ersehen ist.

Wenn wir zur Abkürzung einen Vektor

$$(65)\qquad \mathfrak{B}_{mnp} = \frac{A^2+2}{A^2-1}\mathfrak{P} - \frac{3\mathfrak{U}\times\mathfrak{P}}{A^2-1}\mathfrak{U}$$

einführen und außerdem wie im vorigen Paragraphen setzen

$$P_{mnp} = \frac{\sin\xi_m}{\xi_m}\cdot\frac{\sin\eta_n}{\eta_n}\cdot\frac{\sin\zeta_p}{\zeta_p},$$

so ergibt sich ähnlich wie (46)

$$\mathfrak{E}_z = \frac{\omega^2 L^3}{c^2}\,\frac{(\mathfrak{r}_0\wedge\mathfrak{P})\wedge\mathfrak{r}_0}{r_0^3}\,P_{mnp}\,e^{-i(\xi_m+\eta_n+\zeta_p)}\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r_0}{c}\right)}}{r_0};$$

$$\mathfrak{E}_{z_1} = \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,\frac{\omega^2 L^3}{c^2}\,\frac{(\mathfrak{r}_0\wedge\mathfrak{B})\wedge\mathfrak{r}_0}{r_0^3}\,P_{mnp}\,e^{-i(\xi_m+\eta_n+\zeta_p)}\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r_0}{c}\right)}}{r_0};$$

$$\mathfrak{E}_{z_2} = \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,\frac{\omega^2 L^3}{c^2}\,\frac{(\mathfrak{r}_0\wedge\mathfrak{B})\wedge\mathfrak{r}_0}{r_0^2}\,P_{m+m_1',\,n+n_1',\,p+p_1'}$$

$$\cdot e^{-i(\xi_m+\xi_{m_1'}+\eta_n+\eta_{n_1'}+\zeta_p+\zeta_{p_1'})}\cdot\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{r_0}{c}\right)}}{r_0}.$$

Wie oben p. 615 ist auch hier die Intensität zu berechnen und sodann über die Zeit und über die B zu mitteln. Wir machen jedoch zuvor folgende zwei vereinfachenden Annahmen:

1. Der Brechungsindex sei reell. Dies bewirkt, daß die Exponentialfunktionen der letztgeschriebenen Ausdrücke bei der zeitlichen Mittelung wegfallen und daß die Argumente der trigonometrischen Funktionen in P reell werden.

2. Der Betrag des Vektors $\mathfrak{U}$ sei so groß, daß Eins gegen A^2 zu vernachlässigen ist. Die physikalische Bedeutung dieser Beschränkung ist die, daß wir nur diejenigen „Dichtewellen" der Zerlegung (1) berücksichtigen, deren Wellenlängen gegen die Wellenlängen des Lichtes hinreichend klein sind. Die Annahme ist schon deswegen unausweichlich, weil die Formel (40) nur in diesem Falle eine genügend weit gediehene Annäherung ist.

Da das erste Glied in (64) nur die Beugungserscheinungen ergibt, unterdrücken wir es im folgenden. Wir bemerken ferner bereits zum voraus, daß das Produkt der zwei letzten Termkomplexe in (64) lauter ungerade Potenzen von den B enthält und darum bei der zweiten Mittelung verschwinden müssen. Wenn wir endlich dazu noch setzen

$$\frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{P}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2} = \mathfrak{P}' \sin\vartheta \quad \text{und} \quad \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{B}) \wedge \mathfrak{r}_0}{r_0^2} = \mathfrak{B}' \sin\varphi\,,$$

wo ϑ und φ die Winkel zwischen $\mathfrak{r}_0$ und $\mathfrak{P}$ bzw. $\mathfrak{B}$ bedeuten, so wird erhalten

$$(66)\quad \begin{cases} \overline{\mathfrak{E}^2} = \dfrac{\omega^4 L^6}{2c^4 r_0^2}\Big[\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp} P_{mnx}\Big(\mathfrak{P}' \sin\vartheta \\ \qquad + \dfrac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\mathfrak{B}' \sin\varphi\Big)\Big]^2 + \dfrac{\omega^4 L^6}{2c^4 r_0^2}\Big(\dfrac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\Big)^2 \\ \Big[\sum_m\sum_n\sum_p\sum_{m_1}\sum_{n_1}\sum_{p_1} B_{mnp} B_{m_1-m,n_1-n,p_1-p} P_{m_1 n_1 p_1} \mathfrak{B}'_{mnp} \sin\varphi\Big]^2, \end{cases}$$

wo $m_1 = m + m_1'$ und die Quadrierungen skalar zu vollführen sind.

Das erste Glied des Vektors $\mathfrak{B}_{mnp}$ in Gleichung (65) verhält sich offenbar betreffs der Polarisation ebenso wie die einfallende Welle; das zweite fügt dagegen immer einen unpolarisierten Anteil hinzu; denn dem Vektor $\mathfrak{U}$ kann durch zweckmäßige Auswahl der m, n und p jede beliebige Richtung erteilt werden. Allerdings werden auch hier die Richtungen um $\mathfrak{P}$ infolge des Faktors $\mathfrak{U} \times \mathfrak{P}$ immer hinsichtlich der Intensität bevorzugt.

Der Betrag des Vektors wird nach (65) für große numerische Werte von m, n und p nie die Grenze $2\mathfrak{P}$ überschreiten. Wenn wir uns mit der Ermittelung einer oberen Grenze der Zusatzglieder begnügen, können wir sonach $\mathfrak{B}_{mnp} \sin\varphi = 2\mathfrak{P}$ setzen und bekommen mithin für (66) den Maximalwert

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{\omega^4 L^6}{2c^4 r_0^2}\left(\mathfrak{P}\sin\vartheta + \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot 2\mathfrak{P}\right)^2\left(\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}P_{mnp}\right)^2$$
$$+\frac{\omega^4 L^6}{2c^4 r_0^2}\left(\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right)^2 4\mathfrak{P}^2\left(\sum_m\cdots\sum_{p_1} B_{mnp}B_{m_1-m,\,n_1-n,\,p_1-p}P_{m_1n_1p_1}\right)^2.$$

Die erste Summe ist bereits berechnet. Nach (6) und (55a) ergibt sich

$$\left(\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}P_{mnp}\right)^2 = \frac{1}{NL^3}$$

und man ersieht unschwer, daß die zweite Summe, die N^2 im Nenner enthält, demgegenüber verschwindend klein ist. Sonach wird endlich erhalten

$$(67)\qquad \overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{\omega^4 L^3}{2c^4 N}\frac{\mathfrak{P}^2}{r_0^2}\left[\sin^2\vartheta + 4\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} + 4\left(\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right)^2\right].$$

Das erste Glied stellt die Rayleighsche Strahlung dar. Die zwei dahinterstehenden sind die neuen Glieder, die infolge der Dichteschwankungen beizugeben sind. Diese Glieder sind, wie aus dem obigen erhellt, nur als *numerische* Maximiwerte zu betrachten; insbesondere will Gleichung (67) nichts über das Zeichen und den Polarisationszustand aussagen.

Bekanntlich ist

$$\frac{1}{N}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$$

annähernd konstant; die beiden neuen Glieder sind infolgedessen mit der Dichte bzw. deren Quadrat proportional. Sie sind aber für dasjenige Druckintervall, das den Experimenten bequem zugänglich ist, außerordentlich klein. Erst wenn der Druck eine Höhe von etwa 100 Atmosphären erreicht hat, würden sich Abweichungen vom Rayleighschen Gesetze höchstens von der Größenordnung 10^{-2} einstellen; wahrscheinlich sind sie jedoch nicht einmal von dieser Größenklasse.

Obgleich eine völlig exakte Durchführung der Berechnung nicht ausgeführt worden ist, werden die gewonnenen Resultate gleichwohl ausreichend sein, um eine Entscheidung über die Frage zu liefern, ob eine dichtere Lagerung der Moleküle die durch Opaleszenz zerstreute Energiemenge beeinflusse. Die Folgerung, die aus ihnen hervorgeht, kann wohl nur die sein, *daß die Rayleighsche Formel auch im Falle dichterer Lagerung innerhalb sehr weiter Grenzen die Forderungen der optischen Elektronentheorie erfüllt.*

Wollte man dagegen das Opaleszenzlicht, dessen Intensität und Polarisationsverhältnisse dazu benutzen, um Auskunft über solche subtileren Fragen zu erringen, wie z. B. die Frage von der Isotropie oder Anisotropie der Resonatorenschwingungen, so kann die obige Behandlung des Gegenstandes nicht als genügend angesehen werden, und ich halte übrigens die im vorstehenden benutzte Methode für solche Zwecke als wenig geeignet.

Zusammenfassung.

Die Theorie der Opaleszenzstrahlung ist auf molekulartheoretischen Grundlagen entwickelt worden. Dabei ist auch der Einfluß der Dichteschwankungen auf die Schwingungen der Elementarresonatoren berücksichtigt worden. Das Feld um den betrachteten Körper setzt sich aus den Beugungserscheinungen und dem eigentlichen Opaleszenzfelde zusammen. Letzteres erscheint nur, wenn Dichteschwankungen vorhanden sind, in welchem Falle auch das Strahlungsglied in der Schwingungsgleichung auftritt. Wenn es keine Dichteschwankungen gibt, fallen sowohl das Opaleszenzfeld wie das Strahlungsglied fort. Ferner:

1. Die Rayleighsche Formel für die diffuse Zerstreuung ist durch eine neue ersetzt worden, die auch den Absorptionsindex für das einfallende Licht enthält, und die bei beliebig starker Absorption gültig bleibt. Die Rayleighsche Formel erscheint als ein spezieller Fall jenes allgemeineren Ausdruckes.

2. Es bleibt diese Formel auch bei Berücksichtigung des Einflusses der Dichteschwankungen auf die Molekülschwingungen innerhalb eines sehr weiten Druckintervalles bestehen.

Uppsala, Fysiska Institutionen, 15. Juni 1918.

(Eingegangen 4. August 1918.)

2. *Nachtrag zur Arbeit: „Über die atomistische Struktur der Elektrizität" von R. Bär;* *von Edgar Meyer.*

Gelegentlich eines Aufenthaltes von Hrn. Ehrenhaft in Zürich (September 1918) wurde eingehend über die Divergenzen zwischen den Resultaten von Hrn. Ehrenhaft und Hrn. Bär[1]) diskutiert. Dabei wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß eventuell das von Hrn. Bär verwendete Zehntel-Millivoltmeter (Siemens & Halske) doch *größere* Fehler besitzt. Hr. Tank führte deswegen in Gemeinschaft mit Hrn. Bär eine sehr exakte Eichung des Voltmeters durch (Kompensationsmethode mit Anschluß an das Weston- und Clark-Element). Es ergaben sich allerdings kleine systematische Abweichungen (maximal etwa 0,1 Skalenteile), die aber durch die Reibungswiderstände im Instrument vollständig überdeckt waren, falls bei den Einzeleinstellungen nicht an das Instrument geklopft wurde. Da Hr. Bär bei seinen Ablesungen das Klopfen unterließ, kommen diese systematischen Fehler für ihn *nicht* in Frage, wohl aber werden dadurch die in den Tabellen angegebenen Zahlen nicht, wie angenommen, auf ± 1 Volt, sondern nur auf ± 2 Volt sicher.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

1) R. Bär, Ann. d. Phys. 57. p. 161. 1918.

(Eingegangen 19. November 1918.)

Namenregister zum Jahrgang 1918.

B.

Bär, R., Über die atomistische Struktur der Elektrizität **57**, 161.

Benedicks, C., Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt **55**, 1. — Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt (Fortsetzung) **55**, 103.

Björnstahl, Y., Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten **56**, 161.

Borelius, G., Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode **56**, 388. — Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität **57**, 231. — Zur Elektronentheorie der metallischen Leitung **57**, 278.

Born, M., Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten **55**, 177.

Brieger, K., Zum optischen Verhalten des Kristallwassers **57**, 287.

D.

Dember, H. und Uibe, M., Über die scheinbare Gestalt des Himmelsgewölbes **55**, 387. — Über die spektrale Polarisation des diffusen Sonnenlichts in der Erdatmosphäre **56**, 208.

E.

Ehrenhaft, F., Über die Teilbarkeit der Elektrizität **56**, 1. — Die Photophorese. (Hierzu Tafel I bis IV) **56**, 81.

Einstein, A., Prinzipielles zur allgemeinen Relativitätstheorie **55**, 241.

F.

Frivold, O. E., Diamagnetismus bei schwachen Feldstärken. (Vorläufige Mitteilung) **57**, 471.

G.

Gockel, A., Beiträge zur Kenntnis von Farbe und Polarisation des Himmelslichtes **56**, 617.

Grüneisen, E., Die thermische Ausdehnung regulär kristallisierender fester Körper **55**, 371.

H.

Haas, W. J. de, Die Beugungserscheinungen, welche an einer großen Anzahl unregelmäßig verstreuter Öffnungen oder undurchlässiger Teichen auftreten **57**, 568.

Hardtke, O., Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs **56**, 363. — Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht **56**, 383.

Hardtke, O., Stark, J. und Liebert, G., Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie **56**, 569.

Hauer, F. v., Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblicke auf das Himmelslicht **57**, 145.

Herzfeld, K. E., Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale **56**, 133.

Hettner, G., Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. (Hierzu Tafel I) **55**, 476. — Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes **55**, 545.

Holtsmark, J., Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen **55**, 245.

Huch, G., Versuch einer Theorie des Kanalstrahlenlichtes **57**, 1.

Humm, R. J., Über die Bewegungsgleichungen der Materie. Ein Beitrag zur Relativitätstheorie **57**, 68.

J.

Jakob, M., Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken **55**, 527.

John, W., Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft **55**, 299.

K.

Kottler, F., Über die physikalischen Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie **56**, 401.

L.

Landé, A., Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten **56**, 225. — Die Randbelegungsmethode zur Lösung von Potential- und Schwingungsproblemen **57**, 519.

Laue, M. v., Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle **56**, 497.

Lehmann, O., Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenanthren-3-oder-6-sulfosäurehydrate **55**, 81. — Zur Hydrodynamik schleimigkristallinischer Flüssigkeiten **56**, 321. — Über die Ionenwanderung in den flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat **57**, 244.

Liebert, G., Stark, J. und Hardtke, O., Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie **56**, 569.

Liebert, G., Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums **56**, 589. — Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes **56**, 610.

Lundblad, R., Über einige Grundbegriffe in der Optik dispergierender Medien **57**, 183. — Zur Theorie des Opaleszenzlichtes **57**, 581.

M.

Martin, P., Der magnetooptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen. (Zweite Mitteilung) **55**, 561.

Meyer, E. und Schüler, H., Über die Entstehung der Kathodenstrahlen **56**, 507.

Meyer, E., Nachtrag zur Arbeit: „Über die atomistische Struktur der Elektrizität" von R. Bär **57**, 628.

P.

Parankiewicz, I., Über die lichtpositive und die lichtnegative Photophorese. (Untersucht am Schwefel und Selen.) **57**, 489.

Pauer, F., Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle **56**, 261.

R.

Ratnowsky, S., Zur Theorie molekularer und inneratomarer Vorgänge **56**, 529.

Reiche, F. und Smekal, A., Zur Theorie der Röntgenspektren **57**, 124.

Rotszajn, S., Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde **57**, 81.

Rückert, E., Brechung und Absorption des Wassers für meterlange elektrische Wellen **55**, 151.

S.

Samson, C., Über ein Braunsches Rohr mit Glühkathode und einige Anwendungen desselben **55**, 608.

Schaefer, Cl. und Schubert, M., Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup) **55**, 397.

— Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate **55**, 577.

Schames, L., Theorie der charakteristischen Kurven des homogenen Zustandsgebiets und ihr Zusammenhang mit der Thermodynamik adiabatischer Expansionen **57**, 321.

Schmidt, G. C., Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. (Dritte Abhandlung.) **56**, 341.

Schottky, W., Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern **57**, 541.

Schubert, M. und Schaefer, Cl., Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup) **55**, 397.

Schüler, H. und Meyer, E., Über die Entstehung der Kathodenstrahlen **56**, 507.

Smekal, A. und Reiche, F., Zur Theorie der Röntgenspektren **57**, 124.

Smekal, A., Zur sogenannten I. Planckschen Quantentheorie. (Zur Quantentheorie des Paramagnetismus) **57**, 376.

Stark, J., Hardtke, O. und Liebert, G., Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie **56**, 569.

Stark, J., Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums **56**, 577.

Stenström, W., Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. *M*-Reihe. (Hierzu Tafel I) **57**, 347.

T.

Toepler, M., Zerreißen von Flüssigkeiten zwischen rollender Kugel und ebener Platte **55**, 337.

U.

Uibe, M. und Dember, H., Über die scheinbare Gestalt des Himmelsgewölbes **55**, 387. — Über die spektrale Polarisation des diffusen Sonnenlichts in der Erdatmosphäre **56**, 208.

Uller, K., Elastische Oberflächen-Planwellen **56**, 463.

V.

Völker, W., Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und alkalischen Erden unter der Mitwirkung von Kanalstrahlen **57**, 257.

W.

Wagner, E, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential **57**, 401.

Wegener, A., Elementare Theorie der atmosphärischen Spiegelungen **57**, 203.

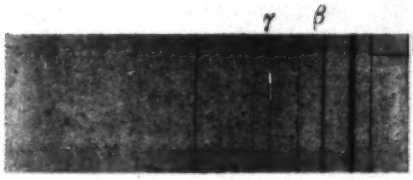
Weinstein, M. B., Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale **55**, 497.

Wereide, Th., Die Elektronentheorie der Metalle **55**, 589.

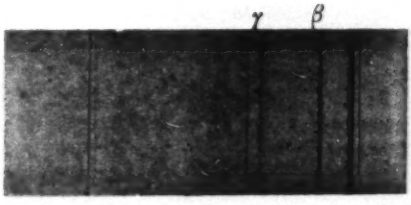
Wiesinger, H., Über Erregung elektromagnetischer Schwingungskreise durch Beladen mit magnetischer Energie **55**, 401.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Pl. 24
U



Pl. 27
Bi



Pl. 20
Tl

Pl. 35
Cp

W. Stenström.